Beiträge zur Frage der Martinofenbeheizung.

Von der

Königlichen Technischen Hochschule zu Breslau

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation.

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Hugo Krueger aus Biebrich a. Rhein.

Referent:
Professor O. Simmersbach.

Korreferent:
Dozent Dr. phil. E. Hollmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. März 1913.

Düsseldorf
Verlag Stahleisen m. b. H.
1914.

56058.

Beiträge zur Frage der Martinofenbeheizung.

Von der

Königlichen Technischen Hochschule zu Breslau

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. **Hugo Krueger** aus **Biebrich a. Rhein.**

Referent:
Professor **O. Simmersbach.**

Korreferent:
Dozent Dr. phil. **E. Hollmann.**

Tag der mündlichen Prüfung: 22. März 1913.

Düsseldorf
Verlag Stahleisen m. b. H.
1914.

Erscheint gleichzeitig
auszugsweise in
„Stahl und Eisen“.

Dem Andenken
meines Vaters gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549813_0056

Vorbemerkungen.

Die bedeutenden Verbesserungen, die in den letzten Jahren unsere Koksofenkonstruktionen in wärmetechnischer Beziehung erfahren haben im Zusammenhang mit den Bestrebungen, in der Ausnutzung der Brennstoffe zu immer größerer Wirtschaftlichkeit zu gelangen, hatten eine Steigerung der Ueberschußgasmenge auf den Kokereien bis zu 50 % zur Folge. Da nun gleichzeitig die Bestrebungen einsetzten, den alten Umweg zur Krafterzeugung über den Dampfkessel zu verlassen und an Stelle dessen die direkte Erzeugung elektrischer Energie vermittels der Großgasmaschine treten zu lassen und auch den Förderbetrieb anf den Zechen in den elektrischen umzuwandeln, wurde und wird immer mehr eine größere Menge Koksofengas disponibel, und man wurde vor die Aufgabe gestellt, neue Absatzgebiete für Koksofengas zu schaffen. Die Abgabe von fraktioniert abgesaugtem hochwertigem Koksofengas als Leuchtgas für Städte ergab sich als eine ausgezeichnete Lösung des Problems. Da nun aber bei weitem nicht allen Zechen die Möglichkeit eines solchen Absatzes geboten ist, auch bis heute wenigstens der Bedarf der Städte nicht der verfügbaren Menge des Koksofengases entspricht, ist es als ein außerordentlicher Fortschritt in der Gaswirtschaft zu bezeichnen, daß sich in den Martinwerken große und konsumfähige Abnehmer für das überschüssige Koksofengas gefunden haben. Einige Werke sind mit Versuchen bahnbrechend auf diesem Gebiete vorgegangen, und Professor Simmersbach hat als erster dies neue Gebiet unter die Bearbeitung der Wissenschaft genommen, dem noch weite Entwicklungsmöglichkeiten offen stehen, und das dazu angetan ist, die Versorgung unserer Hüttenwerke mit Brennstoff auf eine vollkommen neue Basis zu stellen.

Daß sich Koksofengas sowohl in reinem Zustande als auch in Mischung mit anderen Gasen nicht nur zur Martinofenbeheizung verwenden läßt, sondern vielmehr auch die Leistungsfähigkeit der Martinwerke um ein beträchtliches steigert, steht heute außer Frage. Immerhin ist die Entwicklung auf diesem Gebiete noch im Anfangsstadium, und es ist noch eine große Reihe wichtiger Fragen zu lösen. Vor allem fehlen die wissenschaftlichen Unterlagen für die Wahl der geeignetsten Gaszusammensetzungen bzw. Gasmischungen, die Frage der Erhitzung des Koksofengases steht gegenwärtig zur Diskussion, über die Wärmetechnik der neuen Beheizungsart ist fast nichts bekannt, es fehlen die wissenschaftlichen Grundlagen für die neuen Aufgaben, vor die der Ofenkonstrukteur gestellt ist.

Die vorliegende Arbeit will einige dieser Fragen der Lösung näherbringen. In der Erkenntnis, daß in bezug auf manche Fragen, beispielsweise die Wahl der Ofengröße, der Ofenköpfe, Führung der Züge u. ä., noch mehr Erfahrungen gesammelt werden müssen, sind solche nur gelegentlich gestreift, es wird jedoch die theoretische Betrachtung der Verbrennungsvorgänge und der wärmewirtschaftlichen Verhältnisse manchen Fingerzeig auch auf diesem Gebiete geben. Die Arbeit behandelt die Beheizung der Martinöfen mit Koksofengas bzw. mit dessen Mischungen mit Hochofengas.

Die Versuchsöfen.

Die Versuche, welche die Grundlage bilden für die in dieser Abhandlung gemachten Ausführungen, sind zwei 10-t-Oefen mit saurer Zustellung, die folgende Abmessungen haben:

Herdlänge 4,2 m,
Herdbreite 2,0 m,
ganze Länge des Kopfes 3,2 m,
Länge der Gaszüge 2,5 m,
Länge der Luftzüge 2,4 m,
Querschnitt der Luftkammern 3,0 × 2,1 m,
Querschnitt der Gaskammern 3,0 × 1,6 m.

Die Meßinstrumente und die Anordnung der Versuche.

Zur Messung der Temperaturen im Herdraum wurde ein optisches Pyrometer nach Wanner benutzt, zur Bestimmung der Temperaturen an allen übrigen Stellen der Oefen Le Chateliersche Thermoelemente in Verbindung mit einem Millivoltamperemeter. Die Thermoelemente, von denen fünf Stück zur Verfügung standen, waren in kräftige Quarzschutzrohre derart eingebaut, daß ein Ansaugen von kalter Außenluft vermieden wurde.

Für die Wahl der Versuchsanordnungen sowohl bei den fortlaufenden Temperaturmessungen als auch bei dem steten Wechsel der Temperatur im Ofen und bei den vorliegenden starken Schwankungen in der Gasqualität war die Erwägung bestimmend, daß ein Vergleich der an verschiedenen Ofenstellen ermittelten Untersuchungswerte nur dann statthaft sei, wenn alle Messungen jeweils genau gleichzeitig ausgeführt würden. Dementsprechend wurden bei den fortlaufenden Temperaturmessungen vier Thermoelemente gleichzeitig eingebaut und die freien Enden vermittels Kupferdrähte mit einem Stöpselapparat verbunden, der es gestattete, alle vier Meßstellen unmittelbar nacheinander auf ein und dasselbe Millivoltamperemeter zu schalten. Die abgelesenen Temperaturen wurden entsprechend den Temperaturen der freien Enden der Thermoelemente korrigiert.

Für die Entnahme der Gasproben schien es ratsam, an Stelle der Einzelproben Dauerproben zu nehmen, ebenfalls an den jeweils in Betracht kommenden Meßstellen gleichzeitig. Es wurde daher die in Abbildung 1 gezeichnete Versuchsanordnung gewählt und an allen Meßstellen aufgebaut. Als Absaugerohre wurden weite Quarz- oder Porzellanrohre luftdicht eingebaut. Direkt vor Beginn des Versuches wurden die Gasprobeflaschen samt dem unteren Verlängerungsrohr von unten her mit luftfreiem Wasser bis zur Marke gefüllt. Dann wurde durch Ablaufenlassen von Wasser aus dem Benzolfaß Unterdruck erzeugt und die Luft aus den Verbindungsrohren abgesaugt. Erst dann wurden die beiden Hähne der Gassammelflasche geöffnet und aus dieser das Wasser in sehr langsamem Strom ausfließen gelassen, so daß das Wasser nach 6 bis 10 Minuten ausgeflossen war. Es wurde also aus dem Ofen vermittels des Benzolfasses dauernd ein sehr

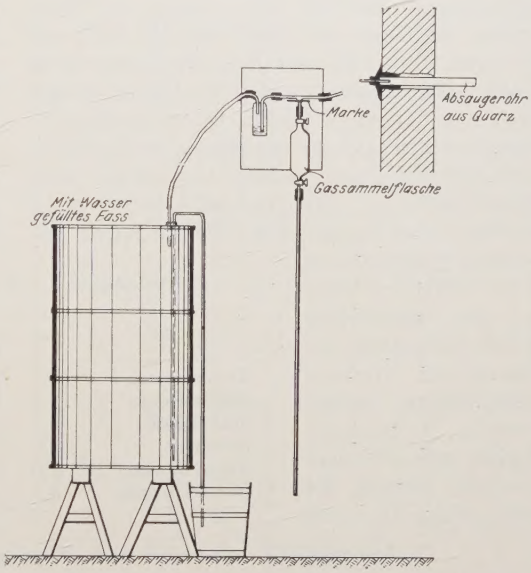

Abbildung 1. Versuchsanordnung zum Absaugen von Gasproben.

starker Gasstrom rasch ausgesaugt und von diesem nur ein Bruchteil wieder in die Gassammelflasche eingesaugt. Die Proben stellten also vorzügliche Durchschnitte dar, konnten auf diese Weise auch gleichzeitig an mehreren Stellen entnommen werden. Analysiert wurden die Gasproben durchweg mit der Bunte-Bürette nach den von Bunte angegebenen Methoden.

Die Meßstellen sind die folgenden:

Meßstelle I: Im Gasumstellventil,
„ II: Im Gaszuführungskanal, unmittelbar vor der rechten Gaskammer,
„ III: In $^1/_3$ Höhe der Gaskammerpackung (Temp. ca. rd. 750°),
„ IV: In der Hälfte der Höhe der Gaskammerpackung (Temp. ca. 900°),

Meßstelle V: In $^3/_5$ Höhe der Gaskammerpackung (Temp. ca. rd. 1050°),
„ VI: Ueber der obersten Steinlage der Gaskammerpackung,
„ VII: In der Luftglocke,
„ VIII: Im Luftzuführungskanal unmittelbar vor der rechten Luftkammer,
„ IX: Ueber der obersten Steinlage der Luftkammerpackung,
„ X: Im Herdraum Mitte,
„ XI: Im vertikal abfallenden Teil des einen Gaszuges im linken Kopf,
„ XII: Im vertikal abfallenden Teil des Luftzuges im linken Kopf,
„ XIII: Im Kaminventil,
„ XIV: In der Esse in Höhe der Hüttensohle.

Hochofengas.

Die theoretische Verbrennungstemperatur eines Hochofengases von 990 WE beträgt bei Vorwärmung des Gases auf 900° und der Luft auf 1000° etwa 2000°, die praktische Herdtemperatur wird dementsprechend etwa 1600° betragen. Durch eigene Versuche konnten die Ergebnisse von Buck[1]) bestätigt werden, daß die mit reinem Hochofengas erzielte Ofentemperatur auch bei Anwendung eines möglichst geringen Luftüberschusses 1600° nicht übersteigt; dazu kommt, daß die von Buck angegebenen Temperaturen für die erhitzten Heizgase, die unmittelbar nach dem Uebergang der Beheizung mit Mischgas auf Hochofengas gemessen wurden, im Dauerbetrieb nicht aufrecht erhalten werden können, die Ofentemperatur also noch weiter sinkt. Abgesehen davon, daß bei so niedriger Temperatur die Beendigung des Frischprozesses überhaupt unmöglich ist, werden durch die bedeutende Verlängerung der Chargendauer die Strahlungsverluste sehr große, und die Wärmewirtschaft wird, wie aus Zahlentafeln 40 bis 43 und den Ausführungen auf Seite 28 hervorgeht, eine so ungünstige, daß die Beheizung von Martinöfen mit reinem Hochofengas unmöglich erscheint.

Nun wäre eine Erhöhung des Heizwertes dadurch möglich, daß man die Kohlensäure aus dem Gase entfernt (etwa durch gebrannten Kalk). Ein Gas mit 922 WE, das 10 % Kohlensäure enthält, läßt sich auf diese Weise auf 1020 WE bringen, für die Martinofenbeheizung ist jedoch mit dieser Heizwerterhöhung um 11 % wenig gebessert.

Ein weiterer Weg, Hochofengas zu veredeln, wäre die Regeneration der Kohlensäure. Auf diese Weise wäre ein Gas mit 1400—1450 WE zu erzielen. Vorläufig hat man hierüber in größerem Maßstabe noch keine praktischen Erfahrungen gemacht, auch erscheint die Wirtschaftlichkeit eines solchen Verfahrens zweifelhaft.

Hochofengas kommt heute für die Martinofenbeheizung nur in Mischung mit anderen Gasarten in Frage.

Das spez. Gewicht ist etwas höher als das des Generatorgases (s. Zahlentafel 1). Hochofengas erhöht also in vorteilhafter Weise in Mischung mit Koksofengas dessen geringes Raumgewicht.

Der Wassergehalt richtet sich nach der Gastemperatur, da das Gas nach dem Austritt aus den Naßwaschern mit Wasserdampf gesättigt ist (s. auch Zahlentafel 2).

Zahlentafel 1. Zusammensetzung von Hochofengas.

Vol. %	CO_2	CO	H_2	CH_4	N_2	Gewicht pro m^3	Heizwert WE
Thomaseisen	6,3	33,8	3,3	0,1	56,5	1,256	1126
Thomaseisen	8,2	32,1	3,0	0,1	56,6	1,273	1067
Stahleisen	9,1	30,5	2,9	0,1	57,4	1,280	1015
Hämatit	9,9	29,3	3,1	0,1	57,6	1,284	984
Ferromangan	3,0	35,4	3,1	0,1	58,4	1,227	1170
Generatorgas	3,1	27,8	10,3	2,3[1])	55,9	1,139	1424

Zahlentafel 2. Staub- und Wassergehalte von Hochofengas.

Vor den Horden-Reinigern			Hinter den Horden-Reinigern			Hinter den Naß-Ventilatoren			Hinter den Theisen-Apparaten		
Temp. °C	Staub g/m³	Wasser g/m³	Temp. °C	Staub g/m³	Wasser g/m³	Temp. °C	Staub g/m³	Wasser g/m³	Temp. °C	Staub g/m³	Wasser g/m³
110	1,153	85,56	25	0,814	25,37	21	0,456	14,56	20	0,041	10,85
143	2,023	66,23	26	1,107	31,70	22	0,401	16,37	21	0,035	11,26
80	2,050	72,68	22	0,554	26,30	22	0,206	14,92	20	0,027	9,86
103	2,034	78,68	29	0,704	23,49	25	0,410	13,93	20	0,015	9,63
148	2,173	98,53	20	1,143	—	21	0,284	19,98	18	0,026	10,38
70	14,880	73,34	18	0,796	34,11	18	0,274	—	19	0,029	11,98
125	3,400	54,81	10	0,884	26,90	10	0,245	9,89	10	0,012	7,04
80	1,271	90,37	21	0,652	—	19	0,206	8,33	19	0,009	8,8

Ueber den Staubgehalt gibt Zahlentafel 2 Auskunft. Natürlich kommt nur feingereinigtes Gas in Frage mit Rücksicht auf die Verschlackung der Gaskammern.

Versuche betr. der Schwankungen in der Gasqualität sind in Zahlentafel 3 und Schau-

[1]) Dr.-Ing.-Dissertation, Breslau 1912.

[1]) SKW 0,6.

Zahlentafel 3. Schwankungen in der Zusammensetzung von Hochofengas.

Analyse Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Zeit	6^{30}	7^{00}	7^{30}	8^{00}	8^{30}	9^{00}	9^{30}	10^{00}	10^{30}	11^{00}	11^{30}	12^{00}	12^{30}	1^{00}	1^{30}	2^{00}	2^{30}	3^{00}	3^{30}	4^{00}	4^{30}	5^{00}	5^{30}	6^{00}
CO	29,1	28,8	31,8	30,1	32,7	30,2	29,6	29,0	29,8	28,3	26,6	26,4	28,2	27,5	27,4	27,0	25,4	25,6	26,8	25,4	27,6	26,2	31,6	26,4
H_2	2,8	2,7	2,7	2,4	2,9	2,7	2,7	2,7	2,8	3,2	3,7	3,7	3,2	3,5	3,3	3,5	3,9	4,0	3,3	4,7	3,5	3,7	3,0	3,0
CH_4	0,05	0,1	—	—	—	—	0,05	—	0,1	—	—	0,1	—	—	—	—	0,0	—	—	0,0	—	—	0,0	—
CO_2	11,0	11,6	8,0	10,4	7,6	9,2	10,0	10,6	9,8	10,8	11,8	12,0	11,2	11,3	11,0	11,6	12,6	13,6	10,8	13,4	11,2	12,6	8,4	10,0
O_2	0,3	0,2	0,0	—	—	0,0	0,2	—	0,2	—	—	—	0,2	—	—	—	0,2	—	—	0,2	—	—	0,1	—
Heizwert	955	943	1034	975	1068	986	967	950	976	941	903	897	938	925	916	909	871	880	899	892	927	891	1036	879

Analyse Nr.	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Zeit	6^{30}	7^{00}	7^{30}	8^{00}	8^{30}	9^{00}	9^{30}	10^{00}	10^{30}	11^{00}	11^{30}	12^{00}	12^{30}	1^{00}	1^{30}	2^{00}	2^{30}	3^{00}	3^{30}	4^{00}	4^{30}	5^{00}	5^{30}	6^{00}
CO	31,8	29,6	28,3	27,8	32,8	28,9	25,7	26,6	27,8	28,6	26,0	26,8	26,5	29,2	26,0	27,2	28,5	28,4	28,1	30,0	29,6	30,8	28,8	28,0
H_2	2,5	2,7	3,0	2,8	2,5	2,4	3,5	3,5	3,3	2,5	3,0	2,9	2,8	2,1	2,3	2,3	2,4	2,3	2,3	3,3	2,1	2,3	2,1	2,3
CH_4	—	0,0	—	—	—	—	0,0	—	—	—	—	0,0	—	—	—	0,0	—	—	—	0,0	—	—	—	—
CO_2	7,4	9,6	10,6	11,4	7,6	9,7	13,0	11,4	11,6	9,6	12,8	12,2	12,4	10,8	13,0	12,4	10,5	10,8	10,0	12,2	11,0	10,2	8,8	11,4
O_2	—	0,2	—	—	—	0,2	—	—	0,1	—	—	0,0	—	0,2	—	—	—	0,8	—	0,7	—	0,3	0,0	—
Heizwert	1030	967	936	916	1060	939	870	898	923	932	866	889	876	939	846	883	924	919	912	996	952	994	928	909

Analyse Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Zeit	11^{30}	12^{00}	12^{30}	1^{00}	1^{30}	2^{00}	2^{30}	3^{00}	3^{30}	4^{00}	4^{30}	5^{00}	5^{30}	6^{00}	6^{30}	7^{00}	7^{30}	8^{00}	8^{30}	9^{00}	9^{30}	10^{00}	10^{30}	11^{00}
CO	31,4	31,1	30,3	30,7	30,6	30,8	29,8	34,0	29,8	29,9	30,6	30,4	32,0	32,2	31,9	31,2	31,8	32,0	31,8	31,4	32,7	33,4	32,6	31,0
H_2	2,1	2,2	2,3	2,0	2,0	2,3	2,2	4,2	2,4	2,5	2,7	2,5	2,5	2,4	2,4	2,0	2,1	2,4	2,3	2,5	2,2	2,3	2,5	2,4
CH_4	0,15	—	—	—	0,1	—	—	0,15	—	0,1	—	—	—	—	0,05	—	—	—	—	0,15	—	—	—	0,1
CO_2	8,7	9,0	9,5	9,0	9,1	9,2	9,9	14,2	9,2	8,8	8,3	8,6	7,8	7,5	7,7	8,5	8,0	8,1	7,6	8,0	7,6	7,6	8,2	8,9
O_2	0,0	0,0	0,1	0,2	0,0	0,2	0,1	0,0	0,0	0,2	0,3	0,2	0,2	0,0	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1
Heizwert	1007	1001	979	983	980	994	961	1139	966	972	998	986	1035	1040	1030	998	1020	1034	1025	1017	1049	1071	1053	1003

Analyse Nr.	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Zeit	11^{30}	12^{00}	12^{30}	1^{00}	1^{30}	2^{00}	2^{30}	3^{00}	3^{30}	4^{00}	4^{30}	5^{00}	5^{30}	6^{00}	6^{30}	7^{00}	7^{30}	8^{00}	8^{30}	9^{00}	9^{30}	10^{00}	10^{30}	11^{00}
CO	32,1	31,2	31,1	32,6	31,0	30,9	31,0	32,6	32,0	32,3	26,7	31,6	30,5	31,0	31,4	31,5	30,5	31,7	31,6	32,2	32,8	32,2	32,5	32,7
H_2	2,6	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,5	2,3	2,4	2,5	2,1	2,7	2,8	2,4	2,4	2,9	2,6	2,5	2,7	3,0	2,8	2,8	2,5	2,5
CH_4	—	—	—	—	—	0,1	—	—	—	—	0,0	—	—	—	—	0,15	—	—	—	—	0,05	—	—	0,05
CO_2	8,5	8,8	8,5	8,7	9,5	9,3	9,2	9,0	8,7	8,0	7,4	10,0	9,7	9,1	8,8	9,6	9,2	8,6	8,8	9,2	8,1	8,2	8,2	8,0
O_2	0,1	0,4	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,2	0,2	0,0	3,4	0,2	0,3	0,1	0,0	0,1	0,2	0,0	0,2	0,0	0,1	0,2	0,1	0,1
Heizwert	1041	1009	1005	1052	1003	1000	1005	1048	1033	1044	863	1029	998	1003	1015	1031	992	1026	1027	1054	1068	1049	1050	1056

bild 1 und 2 niedergelegt. Die Proben sind an zwei verschiedenen Hochöfen während 24 Stunden genommen. Mehrere Tage fortgesetzte Versuche ergaben das gleiche Bild. Die Differenz zwischen dem höchsten und niedrigsten innerhalb 24 Stunden beobachteten Heizwert beträgt 26 % des Tagesdurchschnittes, die größten Schwankungen im Heizwert betragen + 15,1 % und — 10,8 % um das Tagesmittel. Für die zweite Zahlentafel ergeben sich die gleichen Zahlen zu 23,8 %, + 7,8 % und - 16,0 %. Je größer die Anzahl der gasliefernden Hochöfen ist, um so mehr werden sich im allgemeinen die Schwankungen verringern. Es kommen hinzu die Schwankungen im Wassergehalt, die durch den Wechsel der Lufttemperatur bedingt sind.

Schaubild 1 und 2. Schwankungen in der Zusammensetzung von Hochofengas.

Auch die Schwankungen in der Gasmenge können recht beträchtliche sein. So wurden in der Gasleitung vor einer absolut regelmäßigen Verbrauchsstelle Tagesdruckschwankungen zwischen 250 und 20 mm Wassersäule beobachtet.

Die Schwankungen in Qualität und Menge haben ihre Ursachen in wechselndem Hochofengang, Schwankungen der Windtemperatur oder der dem Ofen zugeführten Windmenge, im Wechsel des Kokssatzes oder des Möllers, Hängen der Gichten, Oberfeuer, in Stillständen usw.

Die Frage, ob zum Ausgleich der Schwankungen zwischen der Hochofenanlage und dem Martinwerk ein Gasometer vorzusehen ist, hängt in erster Linie ab von der Anzahl der Hochöfen und der Martinöfen sowie von der Zahl, Art und Empfindlichkeit der übrigen Verbrauchsstellen von Hochofengas. Von Vorteil wird ein genügend großer Gasometer immer sein, schon um nicht zwei bedeutende Betriebe in eine allzu große Abhängigkeit voneinander zu bringen. Häufig wird jedoch die Zwischenschaltung eines Druckreglers ausreichen. Jedenfalls ist für den Martinofen zu fordern, daß nicht nur einerseits Hochofengas in großer Stetigkeit angeliefert wird, sondern daß auch im Interesse der Regulierungsmöglichkeit einige Freiheit betreffs der abzunehmenden Gasmenge vorliegt.

Koksofengas.

Ueber die Zusammensetzung des Koksofengases zu den verschiedenen Zeiten der Garung geben Zahlentafel 4 und Schaubild 3 und 4 Aufschluß, aus denen auch die Möglichkeiten einer Teilung des Gases durch fraktionierte Absaugung hervorgehen. Auf Kokereien, die gleichzeitig Leuchtgas an Städte abgeben, steht meistens ein Koksofengas von 3000—3800 WE zur Verfügung.

Das spezifische Gewicht des Koksofengases ist mit 0,5 bis 0,6 nur halb so groß wie das von Generatorgas. Die Konsequenzen, die sich hieraus für den Luftüberschuß, die Führungen des Gases usw. ergeben, sind in den nachfolgenden Kapiteln behandelt.

Der Wassergehalt des Gases ist abhängig von seiner Temperatur, da es stets mit Wasser-

Zahlentafel 4.

Garung Stunde	H_2	CH_4	SKW	CO	CO_2	O_2	N_2
1.	39,7	33,0	3,6	4,0	3,0	0,2	16,5
2.	40,8	32,0	3,6	4,0	2,8	0,6	16,2
3.	41,8	30,6	3,4	4,2	2,8	—	18,0
4.	42,0	29,2	3,4	4,6	2,4	—	18,4
5.	43,0	28,8	3,2	4,7	2,6	0,4	17,3
6.	43,0	29,0	3,2	4,8	2,0	—	18,0
7.	45,0	28,6	3,0	4,5	2,6	0,6	14,8
8.	47,5	29,0	3,0	4,0	2,4	0,2	12,9
9.	48,0	28,0	2,8	5,3	2,7	—	13,2
10.	48,0	27,6	2,6	5,4	3,0	0,2	13,2
11.	48,7	27,8	2,6	5,2	2,6	0,2	12,9
12.	49,6	26,8	2,4	5,5	2,6	0,4	12,2
13.	49,5	26,8	2,2	5,5	2,7	0,4	12,9
14.	50,1	26,2	2,0	5,6	2,8	0,4	12,7
15.	52,0	24,0	2,0	5,7	2,6	0,2	13,5
16.	52,6	23,0	1,8	5,4	2,7	0,2	14,3
17.	54,0	22,8	1,7	5,6	2,0	0,6	13,3
18.	56,0	22,0	1,8	5,6	2,2	0,2	12,2
19.	56,6	21,6	1,6	5,4	2,4	0,2	12,2
20.	58,0	20,0	1,4	5,8	1,2	—	13,6
21.	59,4	19,2	1,0	5,7	1,4	0,7	12,6
22.	60,3	17,6	0,9	5,6	1,2	0,4	14,0
23.	61,4	16,0	1,0	5,6	1,0	0,6	14,4
24.	62,2	15,1	0,4	5,5	1,0	0,2	15,6
25.	62,0	14,0	—	5,6	1,0	0,6	16,8
26.	62,7	12,0	—	5,8	1,4	0,7	17,4

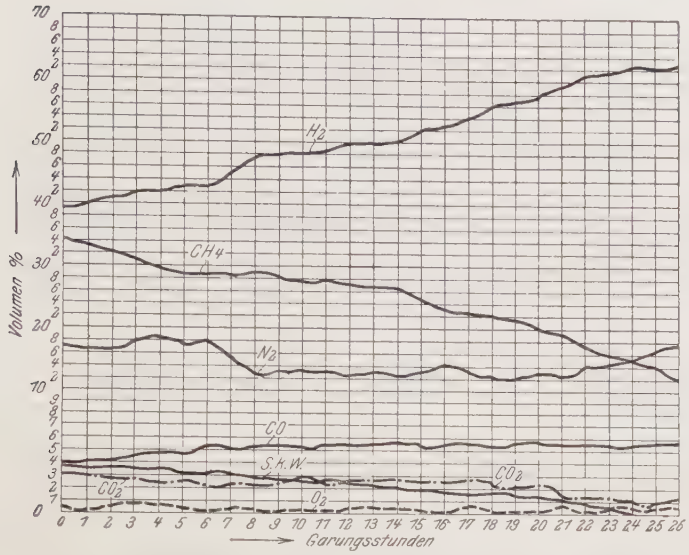

Schaubild 3. Veränderung in der Zusammensetzung von Koksofengas im Verlauf der Garungsstunden.

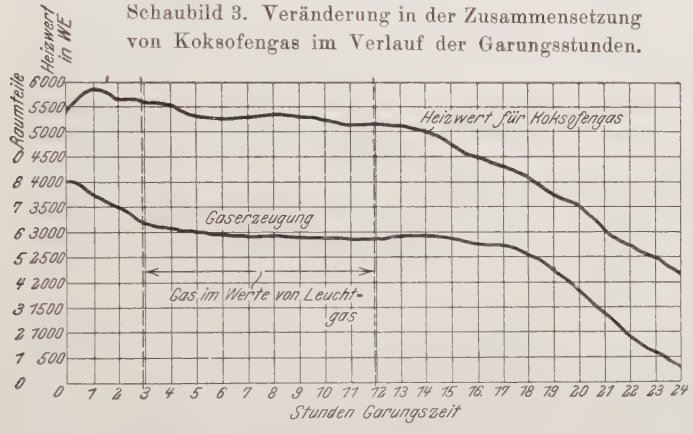

Schaubild 4. Veränderung des Heizwertes und der Gasproduktion im Umlauf der Gasproduktion.

dampf gesättigt ist. Aus Schaubild 5 ist der Wassergehalt bei den verschiedenen Temperaturen unmittelbar abzulesen.

Der Naphthalingehalt des Gases führt bei längeren Gasleitungen leicht zu Verstopfungen, die für den Betrieb sehr störend sind. Oefteres Ausdampfen oder Ausblasen der Leitungen ist deshalb unumgänglich, sofern man nicht das Naphthalin vorher auswäscht.

Die Art des Kokereibetriebes bringt es mit sich, daß Schwankungen in der Güte wie auch in der Menge des Gases eintreten, die zu gewissen Stunden recht bedeutend werden können. Auf Kokereien, die auch Leuchtgas an Städte abgeben, sind diese Schwankungen noch dadurch erhöht, daß die Abgabe von Leuchtgas meist nicht regelmäßig erfolgt, sondern nach Tagesstunden und dem nicht immer regelmäßigen Bedarf der Städte schwankt. Da nun die Koksöfen selbst fast regelmäßigen Gasverbrauch haben, ist der leidende Teil das Martinwerk, das den Rest des Koksofengases abnimmt. Ueber den Umfang dieser Schwankungen, die je nach der Anzahl der Koksöfen bzw. der Verbrauchsstellen für das Koksofengas verschieden sind, gibt Zahlentafel 5 Aufschluß. Bei einer Ofenzahl von 60 Koksöfen, die auch Leuchtgas für eine Stadt lieferten, betrug in der Zeit zwischen 6 Uhr

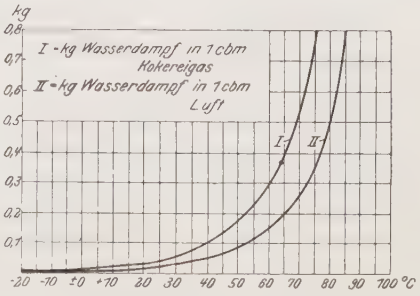

Schaubild 5.

morgens und 3 Uhr nachmittags die Differenz zwischen dem höchsten und niedrigsten Heizwert 55,7 % des mittleren Heizwertes und die maximalen Schwankungen um den Mittelwert + 29,5 % und —26,2 % desselben. Die gleichen Zahlen ergaben sich bei einer Anlage von 140 Koksöfen, die ebenfalls Leuchtgas abgaben, innerhalb 12 Stunden zu 35,8 % bzw. + 22,4 % und — 13,4 %

Zahlentafel 5.

Zeit h	t°	p	H_2	CH_4	SKW	CO	CO_2	O_2	Heizwert pro m^3 WE
6^{00}	28	—	35,8	21,7	1,6	4,9	2,0	0,8	3757
7^{00}	29	—	46,8	24,6	1,9	3,7	1,9	1,2	4011
8^{00}	30	—	55,3	21,8	1,6	4,7	2,2	0,6	4387
9^{00}	31	—	41,0	28,1	1,4	4,7	2,7	1,6	4469
10^{00}	31,5	41	55,7	18,8	1,6	4,7	2,9	0,0	3082
11^{00}	32	50	34,9	16,0	3,5	4,1	2,2	0,4	3672
12^{00}	32	92	40,9	25,7	1,5	4,2	1,9	3,5	4248
2^{00}	31,5	43	52,2	29,1	1,5	4,0	1,6	3,5	5418
3^{00}	32	—	37,4	28,8	1,8	5,0	2,6	0,2	4543
6^{15}	9	30	46,0	23,3	2,2	4,2	3,6	0,2	4363
7^{30}	9	30	49,3	25,5	1,8	4,2	3,0	0,0	5456
8^{40}	9	145	31,9	31,0	2,2	3,6	3,4	0,2	4650
9^{45}	9	60	34,9	26,6	1,6	4,6	3,0	0,2	4189
10^{40}	9,5	45	37,3	24,9	1,6	4,2	3,8	0,2	4087
11^{40}	10	33	34,7	26,8	1,6	4,4	3,8	0,0	4196
1^{10}	10	30	39,0	29,3	1,8	4,8	3,6	0,2	4633
2^{10}	12	25	36,0	25,9	1,2	3,8	3,6	0,8	4023
3^{05}	13	30	31,6	25,2	1,4	3,4	3,4	0,8	3863
4^{05}	13	35	38,2	29,7	2,0	5,0	3,8	0,4	4707
4^{55}	12	300	39,1	30,5	1,4	5,4	2,8	0,6	4662
5^{50}	10	170	55,3	25,8	1,4	4,6	3,4	0,4	4683

Die ersten 9 Proben wurden genommen am 26. 11. 12 bei 60 Koksöfen, die letzten 12 Proben am 6. 2. 13 bei 140 Koksöfen.
t = Gastemperatur in ° C, p = Gasdruck in mm H_2O-S.

des mittleren Heizwertes. Mit diesen Schwankungen in der Qualität sind gleichzeitig Schwankungen in der Gasmenge verbunden. Aus den späteren Ausführungen wird es verständlich werden, daß solche Schwankungen auf eine vorteilhafte Wärmewirtschaft im Ofen sehr nachteilig einwirken. Hinzu kommen auch hier noch die Unregelmäßigkeiten im Wassergehalt des Gases, die durch Temperaturwechsel und die Kühlwasserverhältnisse in der Kokerei bedingt sind. Die Einschaltung eines Gasometers zwischen der Kokerei und dem Martinwerk erscheint also als eine Notwendigkeit, besonders auch dann, wenn Hochofengas mit Koksofengas gemischt und nach dem später zu besprechenden Prinzip der Güteregelung im Martinofen gearbeitet wird, also auch der Verbrauch an Koksofengas seitens des Martinwerkes ein unregelmäßiger ist.

Die Veränderungen in der Zusammensetzung von Koksofengas und dessen Mischung mit anderen Gasarten bei der Erhitzung und die wärmetechnische Bedeutung dieser Gaszersetzungen.

Der allmähliche Uebergang von der Generatorgasbeheizung zur Koksofengasbeheizung brachte es mit sich, daß man die letztere Beheizungsart zunächst in bestehenden Oefen anwandte und dabei das Koksofengas ebenso erhitzte, wie man vorher das Generatorgas vorgewärmt hatte. Auch der Wunsch, eine möglichst große Menge der Wärmeenergie der aus dem Martinofen austretenden Abgase diesem zu erhalten, führte zu der anfänglich fast durchweg geübten Praxis, das Koksofengas vorzuwärmen. Daß Leuchtgas bei der Erhitzung Veränderungen erleide, war seit den Untersuchungen Buntes bekannt. Simmersbach[1]) zeigte dann durch in der Praxis durchgeführte Versuche, einen wie weitgehenden Einfluß die Gaszersetzung in den Regeneratoren habe. Ich habe diese Untersuchungen in systematischer Weise wiederholt und konnte die Simmersbachschen Resultate nur bestätigen. Besonderen Wert legte ich bei meinen Versuchen darauf, die Wände der betreffenden Regeneratoren so dicht wie möglich zu halten und das Einsaugen von Luft auch an anderen Stellen, Kanälen und Ventilen, soweit wie möglich zu verhindern, um eine Vorverbrennung des Gases auszuschließen und lediglich den Einfluß der reinen Zersetzung festzustellen. Ferner nahm ich die Proben des Gases vor und nach der Zersetzung genau gleichzeitig als Dauerproben. Der Regenerator wurde in verschiedener Höhenlage angebohrt und die Versuchsanordnung so getroffen, daß es möglich war, jeweils gleichzeitig Proben bei folgenden Temperaturhöhen zu entnehmen:

30° 400° 750° 1050° 1200—1300°.

[1]) St. u E. 1911, Nr. 49 u. 51; 1913, Nr. 6.

Die mit Gasen verschiedenster Zusammensetzung gewonnenen Untersuchungsergebnisse sind im Auszug in den Zahlentafeln 6—17 niedergelegt. (Siehe auch Schaubilder 6 und 7.) Wie aus diesen ersichtlich ist, wurde die von Simmersbach festgestellten sehr starken Zersetzungserscheinungen bestätigt. Trotz aller Sorgfalt ließ sich, wie aus dem Stickstoffgehalt der Analysen zu ersehen ist, ein Hinzutreten von Luft zu dem Heizgas und eine Vorverbrennung des Gases nicht vermeiden. Hier seien die in Betracht kommenden Entzündungstemperaturen genannt:

H_2	580 — 590°
CO	644 — 658°
C_2H_4	406 — 440°
CH_4	650 — 750°

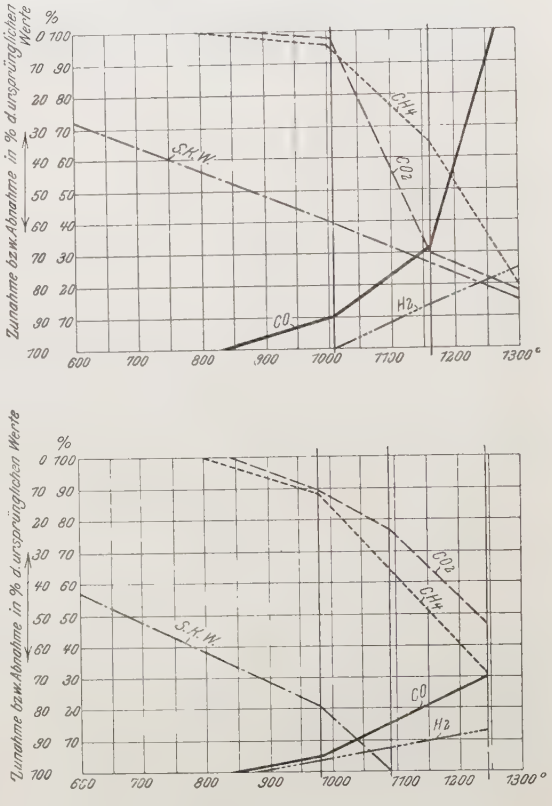

Schaubild 6 und 7.

Die Zersetzung beginnt, je nach dem Gehalt an Kohlenwasserstoffen, bei 850—950° in stärkerem Maße. Die Heizwertabnahme, auf ein Kubikmeter des Gases vor und nach der Zersetzung gerechnet, beträgt bis zu 38 % des ursprünglichen Heizwertes, wobei allerdings die Volumenvermehrung nicht mit in Betracht gezogen ist.

Die Ursachen der Heizwertverminderung sind

1. Verbrennung von Gasbestandteilen durch angesaugte Luft,
2. Dissoziationsvorgänge,
3. Reaktionen von Gasbestandteilen und Dissoziationsprodukten untereinander.

Zahlentafel 6.
Veränderung des Gases im Regenerator.

Meßstellen	I	II	VI
Temperatur an der Meßstelle	26°	388°	1265°
H_2	48,9	48,7	59,1
CH_4	25,1	25,2	5,1
CO	6,1	5,9	15,3
SKW C_2H_4	1,5	1,2	0,1
SKW C_6H_6	0,7	0,6	0,1
CO_2	2,3	2,8	0,5
O_2	1,0	0,8	0,5
Sa.	85,6	85,2	80,7
N_2	14,4	14,8	19,3
Gewicht pro m^3	0,584	0,586	0,545
Raum pro kg	1,71	1,67	1,84
Heizwert pro m^3	4030	3950	2466
Abnahme des Heizwertes	—	2,0 %	38,8 %

Zahlentafel 7.
Veränderung des Gases im Regenerator.

Meßstellen	I	II	VI
Temperatur an der Versuchsstelle	23°	505°	1305°
H_2	48,5	43,1	53,4
CH_4	23,7	23,7	7,4
CO	5,4	4,5	12,5
SKW C_2H_4	1,0	0,6	0,3
SKW C_6H_6	0,6	0,3	0,2
CO_2	2,3	3,2	0,4
O_2	0,9	0,3	0,2
Sa.	82,4	75,7	74,4
N_2	17,6	24,3	25,6
Gewicht pro m^3	0,593	0,654	0,599
Raum pro kg	1,68	1,53	1,67
Heizwert pro m^3	3727	3456	2493
Abnahme des Heizwertes	—	7,3%	33,1%

Zahlentafel 8.
Veränderung des Gases im Regenerator.

Meßstellen	I	II	VI
Temperatur beim Versuch	20°	310°	1275°
H_2	48,2	48,0	54,5
CH_4	20,4	20,6	11,0
CO	7,4	7,5	14,0
SKW C_2H_4	0,8	0,6	0,25
SKW C_6H_6	0,4	0,3	0,15
CO_2	2,9	2,9	0,5
O_2	0,0	0,7	0,0
Sa.	80,5	80,6	80,4
N_2	19,5	19,4	19,6
Gewicht pro m^3	0,610	0,614	0,578
Raum pro kg	1,64	1,64	1,73
Heizwert pro m^3	3480	3420	2826
Abnahme des Heizwertes	—	1,8%	18,8%

Der Dissoziation unterliegen bei den in Betracht kommenden Temperaturen nur die Kohlenwasserstoffe; reiner Wasserdampf und Kohlensäure spalten sich erst merklich bei über 2000° liegenden Temperaturen, doch wirken sie aufeinander schon unter 1000° ein. Die in Betracht kommenden Gasreaktionen sind die nebenstehenden:

Zahlentafel 9.
Veränderung des Gases im Regenerator.

Meßstellen	I	II	VI
Temperatur an der Meßstelle	22°	405°	1240°
H_2	46,0	46,2	54,2
CH_4	16,0	16,1	4,1
CO	11,9	11,7	19,0
SKW C_2H_4	0,8	0,5	0,5
SKW C_6H_6	0,4	0,3	0,3
CO_2	3,1	3,4	0,8
O_2	0,7	0,7	0,7
Sa.	78,9	78,9	79,6
N_2	21,1	21,1	20,4
Gewicht pro m^3	0,663	0,662	0,614
Raum pro kg	1,50	1,50	1,63
Heizwert pro m^3	3168	3087	2459
Abnahme des Heizwertes	—	2,5%	22,4%

Zahlentafel 10.
Veränderung des Gases im Regenerator.

Meßstellen	I	II	VI
Temperatur an der Versuchsstelle	23°	495°	1280°
H_2	45,6	41,4	52,8
CH_4	24,3	24,2	7,8
CO	7,8	7,2	14,6
SKW C_2H_4	1,0	0,6	0,4
SKW C_6H_6	0,5	0,3	0,2
CO_2	2,4	4,0	0,8
O_2	1,0	0,5	0,4
Sa.	82,6	78,2	77,0
N_2	17,4	21,8	23,0
Gewicht pro m^3	0,622	0,679	0,608
Raum pro kg	1,60	1,47	1,64
Heizwert pro m^3	3816	3537	2589
Abnahme des Heizwertes	—	7,3%	32,2%

Zahlentafel 11.
Veränderung des Gases im Regenerator.

Meßstellen	I	II	VI
Temperatur an der Meßstelle	27°	405°	1260°
H_2	33,8	33,3	41,6
CH_4	14,0	13,9	5,7
CO	15,3	14,7	21,0
SKW C_2H_4	1,6	1,0	0,5
SKW C_6H_6	0,7	0,5	0,3
CO_2	2,3	3,6	0,4
O_2	1,1	0,8	0,3
Sa.	68,8	67,8	69,8
N_2	31,2	32,2	30,2
Gewicht pro m^3	0,819	0,830	0,751
Raum pro kg	1,22	1,20	1,33
Heizwert pro m^3	2985	2850	2300
Abnahme des Heizwertes	—	6,0%	23,0%

	Reaktion	Temperaturintervall
1.	$2\,C + O_2 = 2\,CO$	—
2.	$C + CO_2 = 2\,CO$	700 — 1100°
3.	$C + 2\,H_2O = CO_2 + 2\,H_2$	530 — 860°
	$C + H_2O = CO + H_2$	860 — 1125°
4.	$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$	—
5.	$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	bei 600° beginnend
6.	$CH_4 + H_2O = CO + 3\,H_2$	„ 900° „
7.	$CH_4 + 3\,CO_2 = 4\,CO + 2\,H_2O$	„ 800° „

Zahlentafel 12.

Veränderung des Gases im Regenerator.

Meßstellen	I	II	VI
Temperatur beim Versuch	21°	340°	1180°
H_2	28,4	26,5	34,0
CH_4	12,6	12,8	5,5
CO	18,4	18,6	23,2
SKW C_2H_4	0,65	0,4	0,2
SKW C_6H_6	0,35	0,2	0,1
CO_2	5,6	5,6	1,2
O_2	0,6	1,0	0,4
Sa.	66,6	65,0	64,6
N_2	33,4	35,0	35,4
Gewicht pro m^3	0,906	0,923	0,839
Raum pro kg	1,104	1,083	1,200
Heizwert pro m^3	2595	2451	2109
Abnahme des Heizwertes	—	5,6%	18,7%

Zahlentafel 13.

Veränderung der Gase im Regenerator.

Meßstellen	II	III	IV	V	VI
Mittlere Temperatur beim Versuch	410°	928°	1010°	1162°	1323°
H_2	48,9	48,6	48,8	55,5	61,4
CH_4	20,5	20,6	20,3	14,8	4,2
CO	5,8	5,9	6,5	7,9	13,6
SKW C_2H_4	0,5	0,8	0,5	0,4	0,4
SKW C_6H_6	0,3	0,5	0,3	0,2	0,2
CO_2	2,7	2,7	2,3	0,8	0,5
O_2	0,5	0,5	0,4	0,3	0,3
Sa.	79,2	79,2	79,1	80,0	80,6
N_2	20,8	20,8	20,9	20,0	19,4
Gewicht pro m^3	0,5997	0,5997	0,5997	0,5423	0,5211
Raum pro kg	1,667	1,667	1,667	1,844	1,920
Heizwert pro m^3	3356	3356	3356	3043	2428
Abnahme des Heizwertes	—	0,0 %	0,0 %	9,3 %	27,0 %

Zahlentafel 14.

Veränderung des Gases im Regenerator.

Meßstellen	I	II	IV	V
Temperatur beim Versuch	31°	355°	990°	1085°
H_2	44,2	44,3	44,3	49,5
CH_4	17,3	17,2	17,3	9,1
CO	10,7	10,7	10,4	12,5
SKW C_2H_4	1,2	0,6	0,6	0,5
SKW C_6H_6	0,6	0,3	0,3	0,2
CO_2	2,8	3,2	2,9	2,3
O_2	0,9	0,2	0,3	0,3
Sa.	77,7	76,5	76,1	74,4
N_2	22,3	23,5	23,9	25,6
Gewicht pro m^3	0,080	0,650	0,660	0,645
Raum pro kg	1,47	1,53	1,51	1,56
Heizwert pro m^3	3307	3120	3115	2375
Abnahme des Heizwertes	—	5,2 %	5,8 %	22,2 %

Zahlentafel 15.

Meßstellen	I	II	IV	VI
Temperatur beim Versuch	30°	395°	1015°	1305°
H_2	42,0	42,1	44,2	52,0
CH_4	17,4	17,6	15,7	6,5
CO	9,2	9,3	9,9	15,5
SKW C_2H_4	1,2	0,65	0,65	0,2
SKW C_6H_6	0,6	0,35	0,35	0,1
CO_2	2,4	2,5	3,6	1,2
O_2	1,7	2,0	0,1	0,0
Sa	74,5	74,4	74,5	75,5
N_2	25,5	25,6	25,5	24,5
Gewicht pro m^3	0,7046	0,7046	0,6871	0,6004
Raum pro kg	1,42	1,42	1,46	1,67
Heizwert pro m^3	3212	3054	2986	2424
Abnahme des Heizwertes	—	4,9 %	7,0 %	25,0 %

Den Hauptanteil an der Veränderung der Gaszusammensetzung haben offenbar die Dissoziationsvorgänge, während den Reaktionen infolge der geringen Konzentration einzelner der reagierenden Bestandteile und des schnellen Durchlaufens der entsprechenden Temperaturintervalle kein sehr bedeutender Einfluß zukommt.

Zahlentafel 16. Veränderung im Regenerator.

Meßstellen	I	II	III	IV	V	VI
Temperatur beim Versuch	31°	373°	775°	980°	1085°	1215°
H_2	31,6	31,5	31,1	31,0	31,8	36,0
CH_4	10,1	10,2	10,3	10,3	8,6	5,1
CO	17,5	17,5	17,4	17,4	21,4	22,4
SKW C_2H_4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,25	0,13
SKW C_6H_6	0,3	0,3	0,3	0,3	0,15	0,07
CO_2	5,0	5,0	4,8	4,8	2,0	1,3
O_2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,0	0,0
Sa.	65,2	65,2	64,5	64,5	65,0	65,0
N_2	34,8	34,8	35,5	35,5	35,0	35,0
Gewicht pro m^3	0,873	0,873	0,873	0,873	0,844	0,819
Raum pro kg	1,145	1,145	1,145	1,145	1,185	1,220
Heizwert pro m^3	2343	2343	2343	2343	2256	2068
Abnahme des Heizwertes	—	0,02 %	0,02 %	0,02 %	3,7 %	11,0 %

Es ist jedoch unmöglich, durch diese Versuchsergebnisse über die wärmetechnische Bedeutung der Gaszersetzung, ihren Einfluß auf den Wärmehaushalt des Ofens und die Rolle, welche die einzelnen Bestandteile bei der Zersetzung spielen, zur Klarheit zu kommen, zumal zwei wichtige Faktoren: die Menge des ausgeschiedenen Kohlenstoffs und die mit der Zersetzung verbundene Vermehrung des Volumens, im Betriebsversuch nicht bestimmbar sind.

Um zur Klärung dieser Fragen konkrete Unterlagen zu gewinnen, wurden die in der Praxis vorgenommenen Versuche im Laboratoriumsofen

Zahlentafel 17.
Veränderung des Gases im Regenerator.

Meßstellen	I	IV	V	VI
Temperatur beim Versuch	28°	980°	1090°	1245°
H_2	15,6	16,2	16,8	17,7
CH_4	6,8	6,1	4,3	2,1
CO	24,5	25,5	28,3	31,8
SKW C_2H_4	0,3	0,06	0,0	0,0
SKW C_6H_6	0,2	0,04	0,0	0,0
CO_2	7,5	6,7	5,8	3,6
O_2	0,0	0,0	0,0	0,0
Sa.	54,9	54,8	55,2	55,2
N_2	45,1	45,2	44,8	44,8
Gewicht pro m^3	1,092	1,075	1,076	1,062
Raum pro kg	0,915	0,925	0,923	0,936
Heizwert pro m^3	1834	1734	1658	1599
Abnahme des Heizwertes	—	5,4 %	9,6%	13,0%

wiederholt und dabei einerseits die Verhältnisse denen im Regenerator so ähnlich wie möglich gemacht, anderseits Vorkehrungen getroffen, um die Menge des Zersetzungskohlenstoffs und die Volumenvermehrung zu bestimmen.

In ein Quarzrohr von rd. 12 mm lichtem Durchmesser wurden Schamottkörnchen von 2—3 mm Größe, die so zerkleinert waren, daß sie recht kantig wurden, zwischen Stopfen aus vorher gut ausgeglühtem Asbest so eingebracht, daß sie den ganzen Querschnitt gleichmäßig ausfüllten. Ein dünnes Thermoelement wurde mit eingebaut. Das Rohr wurde in einen horizontalen elektrischen Ofen so eingelagert, daß nicht nur die Schamottfüllung, sondern das Rohr auf der ganzen im Ofen liegenden Länge erhitzt wurde, um das Gas vor seinem Eintritt in die Schamottfüllung vorzuwärmen. Aus einem Aspirator, der genügend Gas für mehrere Versuche faßte, strömte das Gas durch eine mit Thermometer und Manometer versehene Gasuhr und einige zum Druckausgleich und zur Verhütung des Zurücktretens des Gases dienende Flaschen in das Versuchsrohr, aus diesem durch eine ähnliche Apparatur, in welche noch ein kleines Manometer zur Beobachtung des Druckes eingeschaltet war, durch eine zweite ebenfalls mit Thermometer und Manometer versehene Gasuhr zu einer Wasserstrahlluftpumpe. Die Gasuhren waren vorher aufeinander geeicht und wurden öfter kontrolliert. In die Gasleitung vor und hinter dem Versuchsrohr waren mittels ⊥-Stückchen aus Glas Abzweige geschaffen und an diese je ein Gassammelrohr, mit Quecksilber gefüllt, angeschlossen. Während der ganzen Dauer eines Versuches wurde von dem Hauptgasstrom vor und hinter dem Versuchsrohr ein kleiner Teilstrom in die Sammelröhren abgesaugt und nachher analysiert.

Vor Beginn eines Versuches wurde das Versuchsrohr samt Füllung gewogen, nach Zusammenstellung der Apparatur Stickstoff durch das ganze System geleitet und dann erhitzt. Nachdem das Rohr auf der eingestellten Temperatur konstant blieb (um beim Gasdurchgang eine bestimmte Temperatur zu haben, mußte vorher etwas höher erhitzt werden), wurde Gas durchgeleitet, und zwar so lange, wie es die zunehmende Kohlenstoffablagerung in der Schamotte erlaubte, meist 10—15 l. Das Einstellen bestimmter Durchgangsgeschwindigkeiten machte anfänglich Schwierigkeiten, konnte nach einiger Uebung jedoch mit ziemlicher Genauigkeit erreicht werden. Nach Vollendung des Versuches wurde während der Abkühlung Stickstoff durch die Apparatur geleitet, nach völliger Abkühlung noch kurze Zeit Luft, worauf das Versuchsrohr zurückgewogen wurde. Die Gewichtsdifferenz ergab die Menge des ausgeschiedenen Kohlenstoffs, die Differenz der Gasuhrenanzeigen ergab nach deren Umrechnung auf 0° und 760 mm die Zunahme der Gasmenge, die nach Bunte unter stets genau gleichen Bedingungen analysierten Gasproben die Gaszusammensetzung vor und nach der Erhitzung.

In dieser Versuchsanordnung wurden untersucht: ein Leuchtgas von etwa 5000 WE, ein Koksofengas, wie es meistens den Martinwerken zur Verfügung steht, von etwa 3700 WE, sowie eine Mischung von Koksofengas und Generatorgas von etwa 2000 WE. Aus den Versuchsergebnissen können ohne weiteres Schlüsse gezogen werden auf das Verhalten von in der Zusammensetzung dazwischen liegenden Gasgemischen. Bei jeder der drei Gasarten wurde die Durchgangsgeschwindigkeit durch die Schamottfüllung des Rohres derart variiert, bzw. es wurde die Länge der erhitzten Schamottfüllung so verändert, daß jedes Gas einmal 3 sek, dann 5 sek und endlich 7 sek der Erhitzung ausgesetzt blieb, welch letztere nun wieder für jede der verschiedenen Aufenthaltszeiten nacheinander auf etwa folgende Temperaturen eingestellt wurde:

600° 700° 800° 900° 1000° 1100° und 1180°.

So können aus den Versuchsergebnissen Schlüsse gezogen werden auf das Verhalten von Gasen verschiedener Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturhöhen und Aufenthaltszeiten.

Wenn auch die Laboratoriumsversuche niemals ein getreues Spiegelbild der Verhältnisse in der Praxis geben, so lassen sie zunächst einen sehr wertvollen Vergleich untereinander zu, können aber auch sinngemäß sehr wohl auf die Praxis übertragen werden; vor allem bringen sie Licht in das wärmetechnische Problem bei der Gaszersetzung.

Die Resultate sind in den Zahlentafeln 18 bis 26 und den Schaubildern 8 bis 16 niedergelegt.

Daß bei dem Zersetzungsprozeß keinerlei Wärmeenergie verloren gehen könne, vielmehr nur eine Umlagerung und andere Verteilung

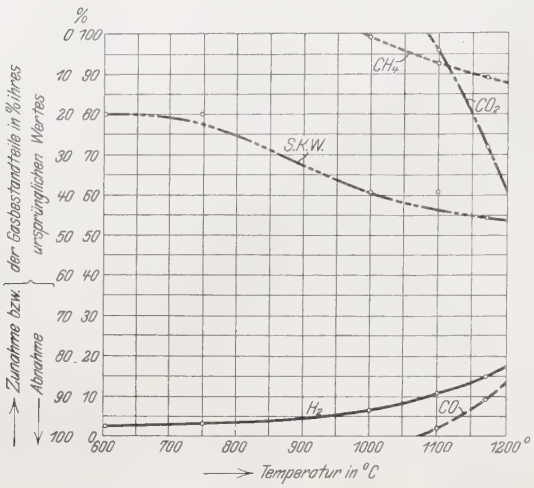

Schaubild 8. Zersetzung von Mischgas von 2000 WE, Aufenthaltszeit etwa 3 sek.

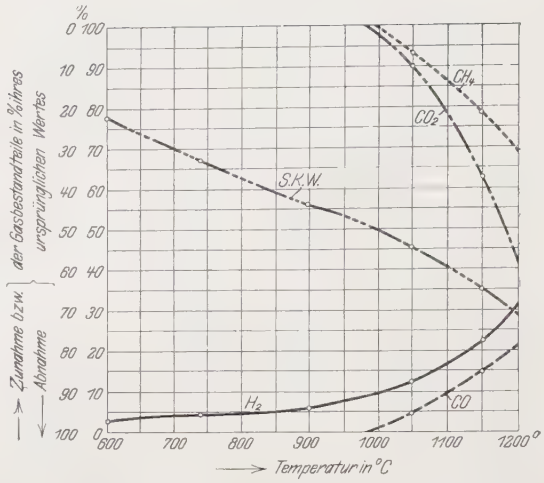

Schaubild 9. Zersetzung von Mischgas von 2204 WE, Aufenthaltszeit etwa 5 sek.

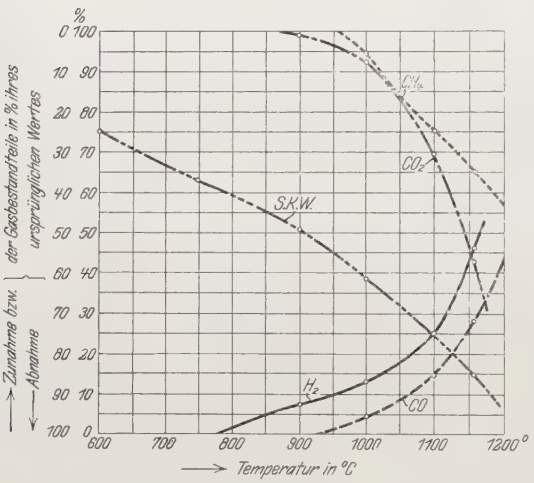

Schaubild 10. Zersetzung von Mischgas von 2131 WE, Aufenthaltszeit etwa 7 sek.

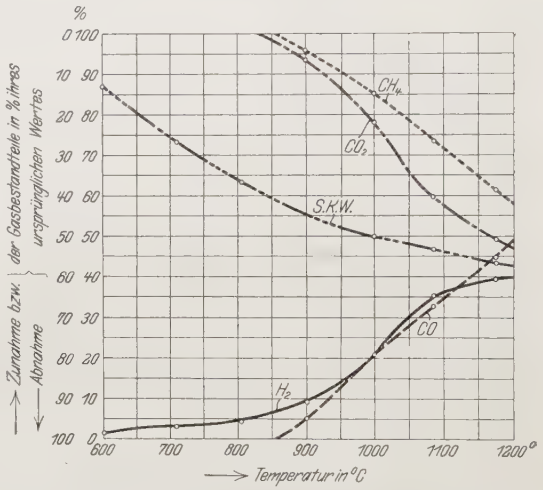

Schaubild 11. Zersetzung von Koksofengas von 3782 WE, Aufenthaltszeit etwa 3 sek.

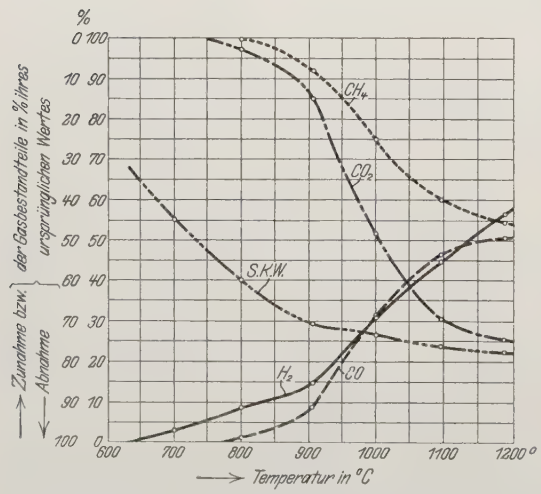

Schaubild 12. Zersetzung von Koksofengas von 3722 WE, Aufenthaltszeit etwa 5 sek.

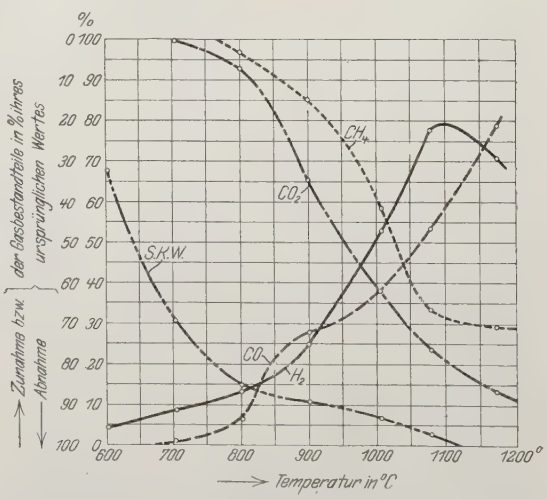

Schaubild 13. Zersetzung von Koksofengas von 3774 WE, Aufenthaltszeit etwa 7 sek.

Zahlentafel 18. Gaszersetzung durch Erhitzen.

Mischgas von 1992 WE. Aufenthaltszeit 3 sek.

	Erhitzungs-Temperatur t°		urspr. Gas	612°	750°	1002°	1100°	1176°
1	Gas-zusammensetzung	H_2	21,0	21,4	21,6	22,1	23,0	23,4
2		CH_4	7,5	7,5	7,5	7,4	6,8	6,5
3		CO	20,0	19,9	19,9	20,0	20,0	21,4
4		SKW	1,0	0,8	0,8	0,6	0,6	0,5
5		CO_2	3,7	3,7	3,7	3,7	3,5	2,6
6		N_2	46,8	46,7	46,5	46,2	46,1	45,6
7		Sa.	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
8	Heizwert pro m³ WE		1992	1958	1963	1933	1902	1911
9	Volumen-Vermehrung durch die Erhitzung in %		—	0,33 %	0,45	0,86	1,69	2,71
10	Heizwert des aus 1 m³ des Gases entstandenen Volumens WE . . .		—	1665	1972	1950	1934	1963
11	Verlust an Heizwert im Gas in % .		—	1,7	1,0	2,1	2,9	1,5
12	Menge des aus 1 m³ des Gases abgeschiedenen C in kg		—	0,0031	0,0044	0,0066	0,0088	0,0095
13	Heizwert nach Spalte 10 inkl. Heizwert des abgeschiedenen C		1992	1990	2008	2004	2006	2040
14	Zunahme bzw. Abnahme der Gasbestandteile durch die Erhitzung in % ihres ursprünglichen Wertes	CH_4 —	—	—	—	— 0,67	— 7,7	— 10,7
15		SKW —	—	— 20,0	— 19,5	— 39,5	— 39,0	— 45,5
16		CO_2 —	—	—	—	—	— 4,0	— 28,1
17		H_2 +	—	+ 2,4	+ 3,3	+ 6,2	+ 11,0	+ 14,3
18		CO +	—	—	—	—	+ 2,0	+ 10,0

derselben stattfinde, war von vornherein klar. Für den Martinofen ist es nun aber von größter Wichtigkeit, daß möglichst alle im Heizgase enthaltene latente Wärmeenergie erst auf dem Herde in der Flamme frei werde. Inwieweit die Gaszersetzung unter diesem Gesichtspunkte schädlich wirkt, sollten die Versuchsergebnisse zeigen. Sieht man nun diese nur summarisch rein auf den Kaloriengehalt eines untersuchten Gasvolumens — alle Versuchsergebnisse sind auf 100 bzw. 1 cbm Gas umgerechnet — vor und nach der Zersetzung an und rechnet zunächst einmal — ob mit Berechtigung, soll später erörtert werden — die Wärmeenergie des ausgeschiedenen Kohlenstoffs mit, so fällt auf, daß die Zersetzungsprodukte aus einem Kubikmeter Gas mehr Kalorien enthalten als dieses selbst. Dies erklärt sich ohne weiteres aus dem endothermischen Verlauf der Zersetzung der Kohlenwasserstoffe, sonderlich des Methans. Diese Zunahme an Wärmeeinheiten ist, wie aus der Zahlentafel 11 hervorgeht, um so höher, je größer der Gehalt an Kohlenwasserstoffen, je höher die Erhitzungstemperatur und die Aufenthaltszeit im Regenerator ist. Die zur Spaltung der C-H-Bindungen notwendige Wärmeenergie wird der im Regenerator aufgespeicherten Wärmemenge entnommen, so daß die letztere nicht nur als fühlbare, sondern z. T.

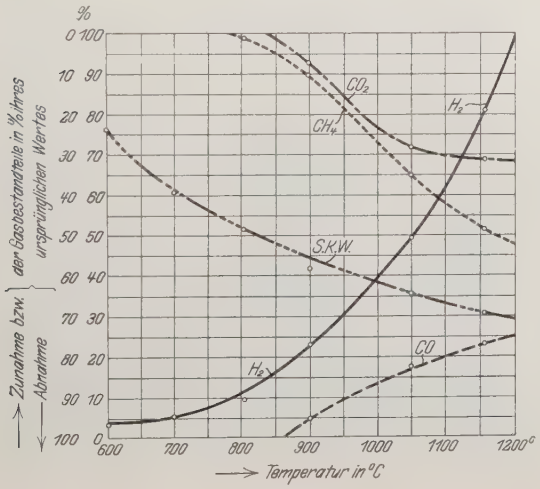

Schaubild 14. Koksofengas von 4971 WE, Aufenthaltszeit etwa 3 sek.

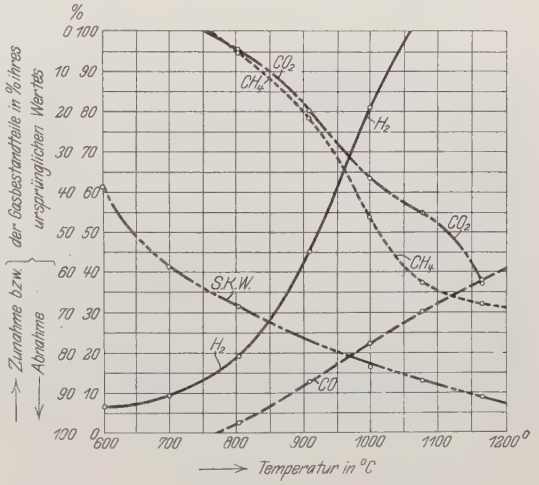

Schaubild 15. Zersetzung von Koksofengas von 5087 WE, Aufenthaltszeit etwa 5 sek.

Zahlentafel 19. Gaszersetzung durch Erhitzen.
Mischgas von 2204 WE. Aufenthaltszeit 5 sek.

	Erhitzungs-Temperatur t°		urspr. Gas	600°	740°	895°	1050°	1150°
1	Gaszusammensetzung	H_2	25,0	25,6	25,9	26,0	27,2	29,2
2		CH_4	8,8	8,8	8,7	8,7	8,0	6,6
3		CO	20,6	20,3	20,4	20,4	21,0	22,6
4		SKW	0,9	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3
5		CO_2	4,0	4,0	4,0	4,0	3,5	2,4
6		N_2	40,7	40,6	40,4	40,4	39,9	38,9
7		Sa.	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
8	Heizwert pro m^3 . . . . . WE		2204	2168	2150	2134	2103	2061
9	Volumen-Vermehrung durch die Erhitzung in %		—	0,60	0,77	1,0	2,2	4,74
10	Heizwert des aus 1 m^3 des Gases entstandenen Volumens . . WE		—	2181	2167	2155	2150	2160
11	Verlust an Heizwert im Gas in % .		—	1,0	1,7	2,2	2,5	2,0
12	Menge des aus 1 m^3 des Gases abgeschiedenen C in kg		—	0,0037	0,0048	0,0071	0,0098	0,0112
13	Heizwert nach Spalte 10 inkl. Heizwert des abgeschiedenen C . . .		2204	2211	2206	2213	2230	2251
14	Zunahme bzw. Abnahme der Gasbestandteile durch die Erhitzung in % ihres ursprüngl. Wertes	CH_4 —	—	—	—	—	— 6,8	— 21,6
15		SKW —	—	— 22,1	— 32,8	— 43,9	— 54,2	— 65,0
16		CO_2 —	—	—	—	—	— 10,10	— 37,3
17		H_2 +	—	+ 3,0	+ 4,4	+ 6,0	+ 11,2	+ 22,4
18		CO +	—	—	—	—	+ 4,4	+ 15,0

auch als latente Wärme in den Herdraum geführt wird und somit der Wirkungsgrad des Regenerators eine Steigerung erfährt.

Vernachlässigt man jedoch den ausgeschiedenen Kohlenstoff und zieht nur die Wärmeenergie der gasförmigen Bestandteile in Rechnung, so

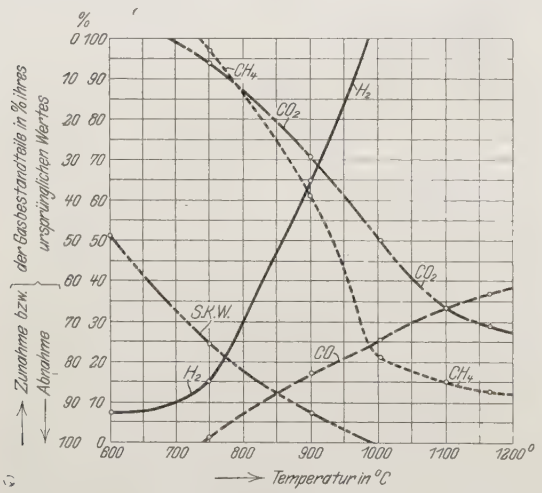

Schaubild 16. Koksofengas von 4758 WE, Aufenthaltszeit etwa 7 sek.

Der Kohlenstoff ist entsprechend seiner Ausscheidung aus den einzelnen Gasmolekülen im Gase außerordentlich fein verteilt und sehr voluminös; es ist daher anzunehmen, daß wenigstens ein Teil desselben vom Gasstrom bis in den Herdraum geführt wird und hier verbrennt. Bei

Abbildung 2.

ergibt sich unter Berücksichtigung der Vermehrung der Gasmenge ein Verlust von maximal 30 % bei dem Leuchtgase, 17 % bei dem Koksofengase und 8 % bei dem Mischgase. Dennoch erscheint es, wenn man, wie erwähnt, die Volumenvermehrung mit in Betracht zieht, als zu weit gehend, diese Heizwertabnahme als den Verlust bei der Gaszersetzung anzusprechen.

den am Martinofen vorgenommenen Versuchen entströmte an den Versuchsstellen in den aufsteigenden Gaszügen im Kopf ein schwacher, wolkig aussehender, d. h. mit fein verteiltem Kohlenstoff beladener Gasstrom. Aus den Mauerfugen an der Außenseite der Gaszüge bildeten sich Rußablagerungen, der Kohlenstoff war also durch die Fugen gedrungen und hierbei zur

Zahlentafel 20. Gaszersetzung durch Erhitzen.
Mischgas von 2131 WE. Aufenthaltszeit 7 sek.

	Erhitzungs-Temperatur t°		urspr. Gas	600°	750°	902°	1000°	1100°	1160°
1	Gaszusammensetzung	H_2	20,2	20,8	20,9	21,4	22,3	25,7	27,5
2		CH_4	10,6	10,5	10,6	10,3	9,9	7,6	6,5
3		CO	17,8	17,7	17,7	17,7	18,3	19,4	21,2
4		SKW	0,8	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
5		CO_2	4,3	4,3	4,3	4,2	3,9	2,9	1,7
6		N_2	46,3	46,1	46,0	46,0	45,3	44,2	43,0
7		Sa.	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
8	Heizwert pro m³ WE		2131	2094	2085	2050	2037	1939	1926
9	Volumen-Vermehrung durch die Erhitzung in %		—	0,46	0,48	1,23	1,76	5,00	7,4
10	Heizwert des aus 1 m³ des Gases entstandenen Volumens WE . . .		—	2104	2095	2075	2073	2036	2069
11	Verlust an Heizwert im Gas in % .		—	1,3	1,7	2,6	2,7	4,4	3,0
12	Menge des aus 1 m³ des Gases abgeschiedenen C in kg		—	0,0043	0,006	0,008	0,012	0,017	0,020
13	Heizwert nach Spalte 10 inkl. Heizwert des abgeschiedenen C		2131	2139	2144	2140	2164	2131	2229
14	Zunahme bzw. Abnahme der Gasbestandteile durch die Erhitzung in % ihres ursprünglichen Wertes	CH_4 —	—	—	—	— 1,7	— 5,7	— 24,6	— 34,4
15		SKW —	—	— 24,5	— 37,0	— 49,2	— 61,7	— 75,0	— 85,0
16		CO_2 —	—	—	—	— 1,0	— 7,9	— 30,2	— 57,0
17		H_2 +	—	—	—	+ 7,9	+ 13,0	+ 33,6	+ 46,1
18		CO +	—	—	—	—	+ 4,5	+ 14,6	+ 28,1

Ablagerung gekommen. Es darf also als sicher gelten, daß ein Teil des Dissoziationskohlenstoffs mit dem Gase in den Herdraum gelangt und hier verbrennt. Ein anderer Teil dieses Kohlenstoffs wird allerdings auch im Regenerator zurückbleiben, auf den durch Schlacke klebrigen

Hier ist also der erste Verlust infolge der Gaszersetzung zu buchen. Wie groß der Anteil des dem Herdraum verloren gehenden Kohlenstoffs ist, läßt sich allerdings nicht feststellen.

Sollte sich der Kohlenstoff wirklich in größeren Mengen auf den Steinen absetzen, dann käme

Abbildung 3.

Abbildung 4.

Steinen festhängen oder in den toten Ecken zur Ablagerung kommen. Die Abbildungen 2 bis 4 zeigen Gittersteine und Teile des Regenerators, auf denen sich porös-schaumiger Kohlenstoff, durch Schlackenteilchen verkittet, angesammelt hat. Daß im allgemeinen die Kammern und deren Aussetzung sich in sehr gutem und sauberem Zustand befanden, läßt darauf schließen, daß der in Gasperiode abgelagerte Kohlenstoff nach dem Reversieren mit dem in den Abgasen vorhandenen Sauerstoffüberschuß verbrannt ist.

als weiterer Nachteil der Zersetzung hinzu, daß dieser Kohlenstoff isolierend wirkt und — bei den Laboratoriumsversuchen konnte das bei zu langem Gasdurchgang eklatant beobachtet werden — die Uebertragung der Wärme der Ausleger an das Gas bedeutend verschlechtert.

Als eine weitere ungünstige Folge der Gaszersetzung ist die nicht unbeträchtliche Verringerung des spez. Gewichts zu betrachten. (Siehe Zahlentafeln 6 bis 7.) Man kann den hierdurch entstehenden Betriebsschwierigkeiten außer

Zahlentafel 21. Gaszersetzung durch Erhitzen.
Koksofengas von 3782 WE. Aufenthaltszeit 3 sek.

	Erhitzungs-Temperatur t°		ursprüngl. Gas	600°	710°	803°	900°	1000°	1082°	1176°
1	Gas-zusammensetzung	H_2	46,0	46,4	47,0	47,5	49,2	52,4	56,0	59,5
2		CH_4	22,6	22,5	22,4	22,3	21,1	18,2	15,3	12,5
3		CO	7,2	7,2	7,1	7,1	7,4	8,2	8,9	9,0
4		SKW	2,2	1,9	1,6	1,4	1,2	1,0	1,0	0,8
5		CO_2	3,2	3,2	3,2	3,2	2,9	2,6	1,7	1,4
6		N_2	18,8	18,8	18,7	18,5	18,2	17,6	17,1	16,8
7		Sa.	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
8	Heizwert pro m³ WE . . .		3782	3725	3668	3629	3542	3558	3223	3036
9	Volumen-Vermehrung durch die Erhitzung in % . . .		—	0,34	0,92	1,20	2,70	6,0	9,0	11,90
10	Heizwert des aus 1 m³ des Gases entstandenen Volumens WE		—	3738	3702	3673	3638	3771	3513	3397
11	Verlust an Heizwert im Gas in %		—	1,16	2,11	2,9	3,8	5,9	7,1	10,2
12	Menge des aus 1 m³ des Gases abgeschiedenen C in kg . .		—	0,0047	0,0102	0,0139	0,0218	0,0339	0,0465	0,0593
13	Heizwert nach Spalte 10 inkl. Heizwert des abgeschied. C .		3782	3776	3785	3786	3816	3836	3901	3879
14	Zunahme bzw. Abnahme der Gasbestandteile durch die Erhitzung in % ihres ursprüngl. Wertes	SKW —	—	—	—	—	— 4,0	— 14,6	— 26,3	— 38,1
15		CH_4 —	—	— 13,0	— 26,4	— 36,4	— 45,0	— 50,0	— 52,9	— 56,4
16		CO_2 —	—	—	—	—	— 6,2	— 22,0	— 40,0	— 50,3
17		H_2 +	—	+ 1,3	+ 3,3	+ 4,35	+ 9,8	+ 21,0	+ 32,6	+ 44,6
18		CO +	—	—	—	—	+ 5,5	+ 20,8	+ 35,4	+ 39,5

Zahlentafel 22. Gaszersetzung durch Erhitzen.
Koksofengas von 3722 WE. Aufenthaltszeit 5 sek.

	Erhitzungs-Temperatur t°		ursprüngl. Gas	624°	700°	800°	905°	1000°	1097°	1187°
1	Gas-zusammensetzung	H_2	47,6	48,6	49,0	50,4	52,4	57,0	61,1	64,2
2		CH_4	21,4	21,2	21,2	20,7	18,9	14,6	11,4	8,6
3		CO	8,0	7,9	7,9	7,9	8,3	9,6	10,4	10,0
4		SKW	2,0	1,5	1,1	0,8	0,6	0,5	0,4	0,4
5		CO_2	2,7	2,7	2,7	2,5	2,2	1,3	0,7	0,6
6		N_2	18,3	18,1	18,1	17,7	17,6	17,0	16,1	16,2
7		Sa.	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
8	Heizwert pro m³ WE . . .		3722	3610	3540	3470	3340	3108	2926	2772
9	Volumen-Vermehrung durch die Erhitzung in % . . .		—	0,90	0,90	2,70	4,30	9,14	13,10	16,03
10	Heizwert des aus 1 m³ des Gases entstandenen Volumens WE		3722	3643	3572	3564	3484	3392	3310	3217
11	Verlust an Heizwert im Gas in %		—	2,1	4,0	4,3	6,4	8,9	11,0	15,0
12	Menge des aus 1 m³ des Gases abgeschiedenen C in kg . .		—	0,0090	0,0168	0,0220	0,0318	0,0467	0,0645	0,0773
13	Heizwert nach Spalte 10 inkl. Heizwert des abgeschied. C .		3722	3716	3645	3743	3743	3772	3835	3847
14	Zunahme bzw. Abnahme der Gasbestandteile durch die Erhitzung in % ihres ursprüngl. Wertes	CH_4 —	—	—	—	— 0,5	— 8,0	— 25,2	— 40,0	— 53,2
15		SKW —	—	—	— 45,0	— 60,0	— 70,2	— 73,0	— 76,0	— 77,5
16		CO_2 —	—	—	—	— 3,0	— 14,8	— 48,2	— 69,7	— 74,0
17		H_2 +	—	—	+ 3,8	+ 8,6	+ 14,9	+ 30,7	+ 45,0	+ 56,5
18		CO +	—	—	—	+ 1,3	+ 8,75	+ 31,5	+ 46,5	+ 50,5

in der Konstruktion nur durch Vergrößerung der Geschwindigkeiten Rechnung tragen, die an sich schon infolge der Volumenvermehrung des Gases auftritt.

Es ist nicht möglich, für diese einzelnen Momente zahlenmäßigen Ausdruck zu finden. Jedenfalls ist die thermische Bedeutung der Gaszersetzung nicht so groß, wie es nach der Gasanalyse scheinen möchte. Dagegen sind die übrigen Folgeerscheinungen der Gaszersetzung so schwerwiegend, daß der Vorteil der Erhitzung des Gases in Frage gestellt ist. Es kommt hinzu, daß schon bei kalt zugeführtem Koksofengas die Verbrennungstemperatur so hoch ist, daß sie beinahe die Grenze dessen darstellt, was dem Ofenmauerwerk zugemutet werden kann,

Zahlentafel 23. Gaszersetzung durch Erhitzen.
Koksofengas von 3774 WE. Aufenthaltszeit 7 sek.

	Erhitzungs-Temperatur t°		urspr. Gas	600°	704°	800°	900°	1005°	1080°	1174°
1	Gas-zusammensetzung	H_2	45,5	46,9	48,2	49,5	53,0	60,7	67,2	67,7
2		CH_4	22,8	22,5	22,2	21,3	18,1	11,5	6,4	5,5
3		CO	7,5	7,4	7,4	7,7	8,9	9,7	9,9	10,9
4		SKW	2,1	1,4	0,6	0,3	0,2	0,1	0,1	0,0
5		CO_2	2,9	2,9	2,8	2,6	1,8	1,0	0,6	0,4
6		N_2	19,2	18,9	18,8	18,6	18,0	17,0	15,8	15,5
7		Sa.	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
8	Heizwert pro m^3 . . WE		3774	3647	3485	3390	3224	2861	2598	2542
9	Volumen-Vermehrung durch die Erhitzung in % . .		—	1,30	2,62	4,20	7,43	14,45	20,30	23,3
10	Heizwert des aus 1 m^3 des Gases entstandenen Volumens . . . . . WE		3774	3694	3576	3532	3464	3274	3127	3134
11	Verlust an Heizwert im Gas in %		—	2,1	5,3	6,5	8,2	13,2	17,2	17,0
12	Menge des aus 1 m^3 des Gases abgeschiedenen C in kg .		—	0,0133	0,0260	0,0328	0,0470	0,0730	0,1040	0,1060
13	Heizwert nach Spalte 10 inkl. Heizwert des abgesch. C .		3774	3802	3788	3800	3846	3868	3973	4000
14	Zunahme bzw. Abnahme der Gasbestandteile durch die Erhitzung in % ihres urspr. Wertes	CH_4 —	—	—	—	— 3,1	— 14,5	— 41,6	— 66,2	— 70,2
15		SKW —	—	— 32,4	— 69,5	— 85,0	— 89,2	— 93,0	— 97,0	—100,0
16		CO_2 —	—	—	— 0,7	— 7,0	— 34,6	— 62,0	— 76,0	— 86,2
17		H_2 +	—	+ 4,4	+ 8,8	+ 13,4	+ 25,3	+ 53,4	+ 78,0	+ 70,5
18		CO +	—	—	+ 1,34	+ 6,7	+ 28,0	+ 48,0	+ 58,6	+ 78,8

Zahlentafel 24. Gaszersetzung durch Erhitzen.
Koksofengas von 4971 WE. Aufenthaltszeit 3 sek.

	Erhitzungs-Temperatur t°		urspr. Gas	600°	700°	803°	900°	1050°	1160°
1	Gaszusammensetzung	H_2	48,8	50,0	50,7	52,1	56,5	65,8	72,7
2		CH_4	34,4	34,0	33,8	32,9	29,0	20,0	14,4
3		CO	6,9	6,8	6,8	6,7	6,8	7,3	7,0
4		SKW	2,8	2,1	1,7	1,4	1,1	0,9	0,7
5		CO_2	2,3	2,3	2,3	2,2	2,0	1,5	1,3
6		O_2	4,8	4,8	4,7	4,7	4,6	4,5	3,9
7		Sa.	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
8	Heizwert pro m^3 WE		4971	4833	4754	4649	4367	3785	3457
9	Volumen-Vermehrung durch die Erhitzung in %		—	1,03	1,6	2,71	6,18	10,5	21,0
10	Heizwert des aus 1 m^3 des Gases entstandenen Volumens WE		4971	4883	4830	4775	4637	4183	4183
11	Verlust an Heizwert im Gas in % .		—	1,8	2,8	4,0	6,7	15,8	15,8
12	Menge des aus 1 m^3 des Gases abgeschiedenen C in kg		—	0,012	0,020	0,027	0,052	0,0944	0,122
13	Heizwert nach Spalte 10 inkl. Heizwert des abgeschiedenen C		4971	4974	4993	4995	5060	4950	5096
14	Zunahme bzw. Abnahme der Gasbestandteile durch die Erhitzung in % ihres ursprünglichen Wertes	CH_4 —	—	—	—	— 1,7	— 10,2	— 35,5	— 49,5
15		SKW —	—	— 24,0	— 39,4	— 48,6	— 58,2	— 64,5	— 69,7
16		CO_2 —	—	—	—	—	— 6,9	— 28,2	— 31,7
17		H_2 +	—	+ 3,5	+ 5,5	+ 9,7	+ 23,0	+ 49,2	+ 80,4
18		CO +	—	—	—	—	+ 4,5	+ 17,1	+ 22,6

und daß bei Anwendung heißen Koksofengases eine besonders gegen Ende der Charge äußerst subtile Beobachtung des Ofenganges statthaben muß. Bei Verwendung kalten Gases ergeben sich einfachere Ofenkonstruktionen und die Umsteuerungsverluste kommen in Wegfall[1]). So ist es verständlich, daß die Praxis immer mehr auf die Vorwärmung von Koksofengas verzichtet. Wendet man Mischungen von Koksofengas mit ärmeren Gasen an, so wird zur Erzielung genügend hoher Temperaturen die Vorwärmung des Mischgases wieder notwendig, die unangenehmen Folgeerscheinungen der Gaszersetzung machen sich, wie aus den Laboratoriums- und Betriebsversuchen hervorgeht, dann auch in weit geringerem Maße geltend.

[1]) Vgl. Simmersbach: St. u. E. 1913, Nr. 7.

Zahlentafel 25. Gaszersetzung durch Erhitzen.
Koksofengas von 5087 WE. Aufenthaltszeit 5 sek.

	Erhitzungs-Temperatur t°		ursprüngl. Gas	600°	700°	803°	910°	1000°	1080°	1170°
1	Gas-zusammensetzung	H_2	48,6	50,8	51,8	54,9	59,6	72,5	78,2	80,0
2		CH_4	35,3	34,6	34,3	31,7	23,3	15,7	10,4	8,7
3		CO	6,8	6,7	6,6	6,6	6,5	6,8	6,9	7,2
4		SKW	3,0	1,8	1,2	0,9	—	0,4	0,3	0,2
5		CO_2	2,1	2,0	2,0	1,9	1,4	1,1	0,9	0,6
6		N_2	4,2	4,1	4,1	4,0	3,6	3,5	3,3	3,3
7		Sa.	100,0	100,0	100,0	100,0	—	100,0	100,0	100,0
8	Heizwert pro m^3 WE . . .		5087	4834	4712	4512	—	3494	3172	3062
9	Volumen-Vermehrung durch die Erhitzung in % . .		—	2,00	2,88	5,26	18,27	21,26	27,21	29,48
10	Heizwert des aus 1 m^3 des Gases entstandenen Volumens WE		5087	4931	4848	4750	—	4237	4036	3964
11	Verlust an Heizwert im Gas in %		—	3,07	4,7	6,6	—	16,7	20,7	22,1
12	Menge des aus 1 m^3 des Gases ausgeschiedenen C in kg .		—	0,021	0,030	0,046	0,080	0,127	0,160	0,170
13	Heizwert nach Spalte 10 inkl. Heizwert des abgesch. C .		5087	5002	5092	5124	—	5269	5336	5344
14	Zunahme bzw. Abnahme der Gasbestandteile durch die Erhitzung in % ihres ursprüngl. Wertes	CH_4 —	—	± 0,0	± 0,0	— 5,4	— 21,9	— 46,2	— 62,7	— 68,0
15		SKW —	—	— 38,8	— 59,0	— 68,4	—	— 83,9	— 87,2	— 91,4
16		CO_2 —	—	± 0,0	—	— 4,3	— 20,0	— 36,4	— 45,4	— 63,0
17		H_2 +	—	+ 6,6	+ 9,5	+ 18,9	+ 45,0	+ 80,9	+ 105,0	+ 110,0
18		CO +	—	± 0,0	± 0,0	+ 2,5	+ 12,5	+ 22,0	+ 30,0	+ 37,3

Zahlentafel 26. Gaszersetzung durch Erhitzen.
Koksofengas von 4758 WE. Aufenthaltszeit 7 sek.

	Erhitzungs-Temperatur t°		urspr. Gas	600°	750°	900°	1004°	1100°	1163°
1	Gaszusammensetzung	H_2	50,2	52,9	55,4	70,4	81,6	85,1	86,0
2		CH_4	33,4	32,6	31,1	17,4	7,2	3,9	3,1
3		CO	7,8	7,6	7,6	7,8	7,6	7,8	7,9
4		SKW	3,0	1,5	0,7	0,2	—	0,0	0,0
5		CO_2	2,0	2,0	1,8	1,2	0,8	0,5	0,4
6		N_2	3,6	3,4	3,4	3,0	2,8	2,7	2,6
7		Sa.	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
8	Heizwert pro m^3 WE		4758	4436	4227	3340	2717	2524	2476
9	Volumen-Vermehrung durch die Erhitzung in %		—	2,37	4,41	17,66	29,4	33,94	34,86
10	Heizwert des aus 1 m^3 des Gases entstandenen Volumens WE		4758	4541	4414	3930	3517	3381	3339
11	Verlust an Heizwert im Gas in % . .		—	4,56	7,23	17,40	26,10	29,00	29,80
12	Menge des aus 1 m^3 des Gases abgeschiedenen C in kg		—	0,027	0,046	0,115	0,175	0,197	0,202
13	Heizwert nach Spalte 10 inkl. Heizwert des abgeschiedenen C		4758	4761	4788	4865	4939	4984	4983
14	Zunahme bzw. Abnahme der Gasbestandteile durch die Erhitzung in % ihres ursprünglichen Wertes	CH_4 —	—	± 0	— 3,0	— 38,7	— 78,5	— 84,6	— 87,2
15		SKW —	—	— 48,7	— 75,6	— 92,2	—	— 100,0	— 100,0
16		CO_2 —	—	—	— 6,0	— 29,5	— 50,0	— 66,5	— 71,1
17		H_2 +	—	+ 7,8	+ 15,4	+ 65,0	+ 110,0	+ 127,0	+ 130,0
18		CO +	—	—	+ 1,5	+ 17,3	+ 25,6	+ 33,6	+ 36,6

Es ist auch bei den Laboratoriumsversuchen nicht möglich, den Einfluß der einzelnen auf Seite 15 genannten Reaktionen festzustellen. Die Stoffbilanz, die als Beispiel für einen der Laboratoriumsversuche in Zahlentafel 27 aufgestellt ist, gibt zwar interessanten Aufschluß über die Verteilung der einzelnen Gasbestandteile vor und nach der Zersetzung, ermöglicht aber nicht, zahlenmäßig den Einfluß der einzelnen Reaktionen nachzuweisen. Wie die Stoffbilanz zeigt, ist die Gesamtmenge des Wasserstoffs, Sauerstoffs und Stickstoffs vor und nach der Zersetzung dieselbe. Die geringen Differenzen sind auf Ungenauigkeiten der Gasanalyse zurückzuführen. Dagegen hat der Kohlenstoff abgenommen. Die Kohlenstoffausscheidung errechnet sich 1. aus der Gegenüberstellung der Gasgewichte vor und nach der Zersetzung zu 61,86—54,16 = 7,70 kg

aus 100 kg ursprünglichen Gases, 2. aus der Kohlenstoffspalte der Stoffbilanz zu 8,00 kg, 3. sie wurde im Versuch bestimmt zu 7,73. Die

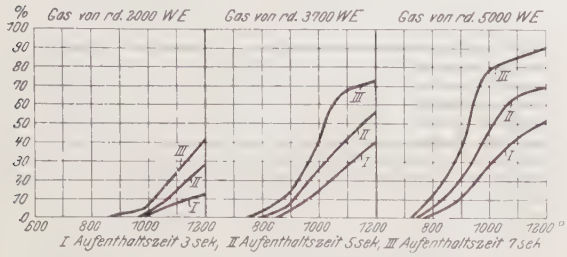

Schaubild 17 Zersetzung von Methan bei verschiedener Konzentration im Gas und verschiedenen Temperaturhöhen. Die Werte für den Methangehalt sind aus Zahlentafeln 18 bis 26 zu ersehen.

Werte stimmen also unter Berücksichtigung der möglichen Genauigkeit hinreichend gut überein. Die Gasreaktionen greifen vollkommen ineinander über; die Gleichgewichtszustände treten für die einzelnen Reaktionen bei ganz verschiedenen Temperaturen ein. Für die Praxis genügt ja auch vollkommen die Kenntnis des Zersetzungsgrades bei verschiedenen Temperaturhöhen und Aufenthaltszeiten. Sowohl nach den Versuchen an Martinöfen als auch im Laboratoriumsofen

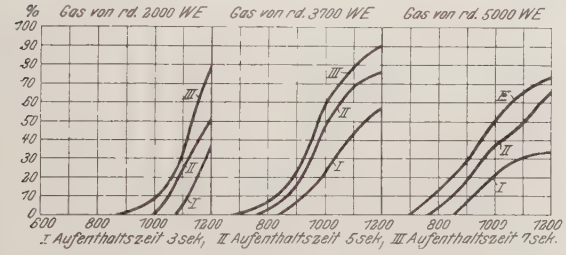

Schaubild 19. Zersetzung der Kohlensäure bei verschiedener Konzentration im Gas und verschiedenen Temperaturhöhen. Die Werte für den Gehalt an Kohlensäure sind aus Zahlentafeln 18 bis 26 zu ersehen.

beginnt die Zersetzung der schweren Kohlenwasserstoffe bereits unterhalb 600°. Die Zersetzung des Methans setzt bei 900—1000° merklich ein, wird oberhalb 1000° sehr kräftig und flaut dann bei 1100° wieder ab, wahrscheinlich infolge Eintretens eines Gleichgewichtszustandes. Auch die Kohlensäurereaktionen setzen bei 1000° merklich ein. In den Schaubildern 17 bis 19 habe ich diese Verhältnisse besonders aufgetragen. Wie gesondert angestellte Einzelversuche ergaben, bei denen dem Gase künstlich Wasserdampf zugesetzt wurde, sind die Reaktionen bei höherem Wasserdampfgehalt nicht unwesentlich kräftiger, jedoch erst oberhalb 1000°; Kohlensäure nahm mehr ab, der Kohlenoxydgehalt stieg. Aehnlich gestalteten sich die Verhältnisse, wenn dem Gase künstlich etwas Luft zugemengt wurde. Die Stoffbilanz ergab dann erhebliche Verluste an Wasserstoff, d. h. es war solcher zu Wasserdampf

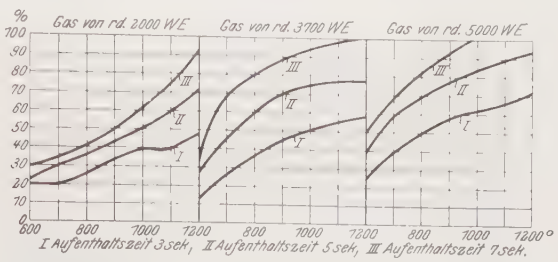

Schaubild 18. Zersetzung der schweren Kohlenwasserstoffe bei verschiedener Konzentration im Gas und verschiedenen Temperaturhöhen. Die Werte für den Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen sind aus Zahlentafeln 18 bis 26 zu ersehen.

verbrannt, bzw. ein Teil des Luftsauerstoffs hatte auch einen Teil der Kohlenwasserstoffe verbrannt, denn der CO-Gehalt war ohne gleichzeitiges stärkeres Abnehmen des CO_2-Gehaltes gestiegen.

Zahlentafel 27. Stoffbilanz (Unterlagen aus Zahlentafel 22, letzte Spalte).

Vor dem Erhitzen				Nach dem Erhitzen Volumen-Vermehrung 16,03 %		
Gas	Vol. %	Gewicht pro cbm	Wirkl. Gewicht	Vol. % Gasanalyse	Wirkl. Vol.[1])	Wirkl. Gewicht
H_2	47,6	0,0895	4,26	64,2	74,50	6,67
CH_4	21,4	0,715	15,30	8,6	10,00	7,15
CO	8,0	1,251	10,00	10,0	11,60	14,51
SKW	2,0	1,997	4,00	0,4	0,43	0,86
CO_2	2,7	1,965	5,30	0,6	0,70	1,37
N_2	18,3	1,255	23,00	16,2	18,80	23,60
Sa.	100,0	—	61,86	100,0	116,03	54,16

Stoffverteilung.

Vor dem Erhitzen

	Gewicht	C	O_2	H_2	N_2
H_2	4,26	—	—	4,26	—
CH_4	15,30	11,47	—	3,83	—
CO	10,00	4,29	5,71	—	—
SKW	4,00	3,52	—	0,48	—
CO_2	5,30	1,45	3,85	—	—
N_2	23,00	—	—	—	23,00
Sa.	61,86	20,73	9,56	8,57	23,00

Nach dem Erhitzen

	Gewicht	C	O_2	H_2	N_2
H_2	6,67	—	—	6,67	—
CH_4	7,15	5,37	—	1,78	—
CO	14,51	6,22	8,29	—	—
SKW	0,86	0,76	—	0,10	—
CO_2	1,37	0,38	0,99	—	—
N_2	23,60	—	—	—	23,60
Sa.	54,16	12,73	9,28	8,55	23,60

[1]) Unter Berücksichtigung der Vermehrung von 16,03 %.

Aus den Versuchsergebnissen geht ohne weiteres hervor, daß der Grad der Zersetzung steigt

1. mit der Konzentration der zersetzlichen Bestandteile im Gase,
2. mit der Temperaturhöhe,
3. mit der Aufenthaltszeit.

Die Verbrennung der Gase im Herdraum.

Betreffs der Verbrennung von Koksofengas, besonders wenn dieses hoch erhitzt ist, liegen die Fragen vor, ob bei der hohen Temperatur im Herdraum die Verbrennung des Wasserstoffs überhaupt noch möglich sei, welchen Luftüberschuß man anwenden müsse, um bei dem großen Unterschied in der Dichte von Gas und Luft noch eine genügend gute Mischung und damit Verbrennung zu erzielen, wie sich die Verbrennung von Kohlenoxyd neben so großen Mengen Wasserstoffs gestaltet, und endlich, ob die Art und Temperatur der Flamme für eine gute Wärmeübertragung an die Charge günstig sei.

Unter diesen Gesichtspunkten wurden etwa 80 Abgasuntersuchungen zu verschiedenen Zeiten an zwei Oefen ausgeführt, die vollkommen übereinstimmende Ergebnisse lieferten und im Auszug in den Zahlentafeln 28 bis 39 wiedergegeben sind. Es wurden jeweils drei Proben als Dauerproben gleichzeitig entnommen: Vom erhitzten Gase (Meßstelle VI) sowie Abgasproben aus dem abziehenden Gaszug (Meßstelle XI) und Luftzug (Meßstelle XII) in Höhe der Ofenbühne.

Die Untersuchungen ergaben das zunächst überraschende Resultat, daß bei den untersuchten Oefen bei reinem Koksofengas noch mit einem Luftüberschuß von 10 bis 15 % im Herdraum vollkommene Verbrennung stattfindet. Das Nähere ist aus den Zahlentafeln zu ersehen.

Der Besprechung der Untersuchungsergebnisse seien zunächst einige allgemeine Bemerkungen über

Zahlentafel 28.

Meßstellen	VI	XI	XII
H_2	48,6	0,0	0,0
CH_4	9,2	0,0	0,0
CO	16,0	0,0	0,1
SKW	0,6	—	—
CO_2	3,9	8,0	6,1
O_2	0,2	8,4	11,4
Sa.	78,5	16,4	17,6
N_2	21,5	83,6	82,4
Luftüberschuß 86,8 %.			

Zahlentafel 29.

Meßstellen	VI	XI	XII
H_2	46,3	0,0	0,0
CH_4	17,2	0,0	0,0
CO	14,7	0,0	0,0
SKW	0,3	—	—
CO_2	0,8	9,3	6,0
O_2	0,0	5,4	10,4
Sa.	79,3	14,7	16,4
N_2	20,7	85,3	83,6
Luftüberschuß 62,0 %.			

Zahlentafel 30.

Meßstellen	VI	XI	XII
H_2	30,0	0,0	0,0
CH_4	13,0	0,0	0,0
CO	18,2	0,1	0,0
SKW	0,3	—	—
CO_2	4,8	10,2	10,3
O_2	0,0	5,9	6,4
Sa.	66,3	16,2	16,7
N_2	33,7	83,8	83,3
Luftüberschuß 40 %.			

Zahlentafel 31.

Meßstellen	VI	XI	XII
H_2	40,0	0,0	0,0
CH_4	15,6	0,0	0,0
CO	13,0	0,0	0,0
SKW	0,5	—	—
CO_2	5,7	10,4	9,6
O_2	1,0	4,9	6,0
Sa.	75,8	15,3	15,6
N_2	24,2	84,7	84,4
Luftüberschuß 35,1 %.			

Zahlentafel 32.

Meßstellen	VI	XI	XII
H_2	49,6	2,8	0,8
CH_4	6,5	—	—
CO	17,7	3,0	0,8
SKW	0,4	—	—
CO_2	1,0	11,1	6,5
O_2	0,0	0,0	9,2
Sa.	75,2	16,9	17,3
N_2	24,8	83,1	82,7
Luftüberschuß 30 %.			

Zahlentafel 33.

Meßstellen	VI	XI	XII
H_2	52,9	0,0	0,0
CH_4	19,3	0,0	0,0
CO	12,5	0,0	0,2
SKW	1,0	—	—
CO_2	1,6	8,6	7,8
O_2	0,4	2,4	4,3
Sa.	87,7	11,0	12,3
N_2	12,3	89,0	87,7
Luftüberschuß 19,2 %.			

Zahlentafel 34.

Meßstellen	VI	XI	XII
H_2	40,2	0,0	0,0
CH_4	6,4	0,0	0,0
CO	16,4	0,0	0,1
SKW	0,3	—	—
CO_2	4,3	11,2	10,4
O_2	0,0	2,4	4,2
Sa.	67,6	13,6	14,7
N_2	32,4	86,4	85,3
Luftüberschuß 17,5 %.			

Zahlentafel 35.

Meßstellen	VI	XI	XII
H_2	20,9	0,0	0,0
CH_4	0,7	0,0	0,0
CO	23,0	0,0	0,0
SKW	0,4	—	—
CO_2	7,6	12,6	13,3
O_2	0,0	2,9	2,7
Sa.	52,6	15,5	16,0
N_2	47,4	84,5	84,0
Luftüberschuß 15 %.			

Zahlentafel 36.

Meßstellen	VI	XI	XII
H_2	34,5	0,0	0,0
CH_4	12,4	0,0	0,0
CO	14,5	0,4	0,4
SKW	0,4	—	—
CO_2	3,1	12,1	12,0
O_2	0,7	2,5	2,8
Sa.	65,6	15,0	15,2
N_2	34,4	85,0	84,8
Luftüberschuß 11,5 %.			

Zahlentafel 37.

Meßstellen	VI	XI	XII
H_2	33,9	0,4	0,8
CH_4	12,3	0,0	0,0
CO	15,8	0,7	0,7
SKW	0,9	—	—
CO_2	4,7	12,2	11,7
O_2	0,2	1,0	3,0
Sa.	67,8	14,3	16,2
N_2	32,2	85,7	83,8
Luftüberschuß 7,3 %.			

Zahlentafel 38.

Meßstellen	VI	XI	XII
H_2	46,4	1,9	8,7
CH_4	5,6	0,0	0,0
CO	13,2	0,9	0,5
SKW	0,5	—	—
CO_2	0,5	8,2	9,6
O_2	0,2	0,3	0,3
Sa.	66,4	11,3	19,1
N_2	33,6	88,7	80,9
Zu wenig Luft !.			

Zahlentafel 39.

Meßstellen	VI	XI	XII
H_2	50,4	14,8	17,0
CH_4	6,4	0,0	0,0
CO	18,1	11,0	10,0
SKW	0,7	—	—
CO_2	1,7	5,5	4,9
O_2	0,4	0,0	0,4
Sa.	77,7	31,3	32,3
N_2	22,3	68,7	67,7
Zu wenig Luft !.			

die Verbrennung der einzelnen Gasbestandteile vorausgeschickt. Bei niedriger Temperatur und langsamer Verbrennung der Kohlenwasserstoffe entsteht Wasserdampf und Kohlensäure, wobei große Mengen aldehydischer Substanzen als Zwischenprodukte auftreten; freier Kohlenstoff oder Wasserstoff kann in keiner Phase der Verbrennung festgestellt werden. Bei hoher Temperatur ist die Affinität des Sauerstoffs zu den Kohlenwasserstoffen verhältnismäßig viel größer als zu Wasserstoff und Kohlenoxyd. Die Kohlenwasserstoffe werden zuerst vom Sauerstoff angegriffen, erst dann folgen in der Affinitätsreihe Wasserstoff und Kohlenoxyd. Interessant ist auch die Tatsache, daß die Affinität zwischen den Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff stärker ist als irgendwelche zersetzenden Einflüsse. Die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe erfolgt nach den Untersuchungen Bones[1]) direkt zu Kohlensäure und Wasserdampf, und die Kohlenwasserstoffe spalten sich nicht erst vor der Verbrennung in Kohlenstoff und Wasserstoff.

In der Affinität zum Sauerstoff steht bei hoher Temperatur Wasserstoff ziemlich weit zurück hinter den Kohlenwasserstoffen, noch beträchtlich weiter das Kohlenoxyd. Für die Verbrennung von Wasserstoff im Sauerstoffüberschuß ist es wichtig, daß nach den Untersuchungen von Nernst[2]) bei 2000 ° die Wasserdampfdissoziation erst 2,5 % ausmacht, auch Carter[3]) weist nach, daß für die Verhältnisse der Praxis die Vollständigkeit der Verbrennung von Wasserstoff in der Flamme als sicher zu bezeichnen ist. Ebenso ist die Dissoziation der Kohlensäure bei Sauerstoffüberschuß bei der Temperatur des Martinofens noch so gering, daß mit einer vollkommenen Verbrennung des Kohlenoxyds gerechnet werden kann. Auf die Verbrennung des Kohlenoxyds scheint Wasserdampf großen Einfluß zu haben. Nach Ansicht von Dixon (s. angegebenen Bericht) hätten bei direkter Bildung von Kohlensäure aus Kohlenoxyd und Sauerstoff die Kohlensäuremoleküle so große innere Energie, daß sie bei der hohen Temperatur wieder zerfallen müßten. Es ist eine Verbrennung anzunehmen über die Gleichung

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2,$$

wobei Kohlensäuremoleküle von geringerer innerer Energie gebildet werden, die unzersetzt bleiben. Wasserstoff verbrennt dann mit Sauerstoff zu Wasserdampf.

Von Bedeutung für die Verbrennung der Gasbestandteile ist auch zweifellos deren Wärmeleitfähigkeit und im Zusammenhang damit die Verbrennungsgeschwindigkeit, d. i. diejenige Geschwindigkeit, mit der sich die Verbrennung fortpflanzt. Sie beträgt in Metern pro Sekunde die Verbrennungsgeschwindigkeit für

schwere Kohlenwasserstoffe 6,15
Methan 0,6,
Wasserstoff 4,5
Kohlenoxyd 2,0

Nach dem Gesagten verbrennen im Martinofen am leichtesten die Kohlenwasserstoffe, dann folgt Wasserstoff und schließlich Kohlenoxyd. Selbstverständlich geht die Verbrennung der drei Bestandteile ineinander über, sofern genügend Luft zugeführt ist. Bei Luftmangel oder falls bei zu großer zugeführter Gasmenge bzw. zu kurzem Herde eine vollständige Verbrennung im Herdraum nicht stattfinden kann, müssen in den abziehenden Gasen in erster Linie Kohlenoxyd, in zweiter Linie Wasserstoff gefunden werden. Aus Zahlentafel 37 bis 39 ist klar zu ersehen, daß bei mangelndem Luftüberschuß der Gehalt an unverbranntem Kohlenoxyd den des unverbrannten Wasserstoffs im Verlust bei weitem übertrifft.

Daß selbst bei dem geringen Luftüberschuß von 7 bis 12 % noch eine ausgezeichnete Verbrennung erzielt wurde, erscheint unter folgenden Betrachtungen erklärlich:

1. Während bei Generatorgas das Verhältnis der brennbaren Bestandteile zu den nicht brennbaren 0,6 : 1 ist, beträgt es bei Koksofengas 3,5 : 1. Im ersteren Fall ist also das Gas und damit auch das Gasluftgemisch stark verdünnt durch Bestandteile, die an der Verbrennung nicht teilnehmen. Will man für beide Fälle die gleiche Garantie haben, daß jedes Gasmolekül auch sofort ein Sauerstoffmolekül zur Verbrennung findet, so muß im ersteren Fall der Luftüberschuß größer sein. Im Koksofengas liegt der Brennstoff gewissermaßen in konzentrierterer Form vor, die Ausnutzung des Sauerstoffs ist eine leichtere, der Luftüberschuß braucht ein geringerer zu sein.

2. In stark wasserstoffhaltigen Gasgemischen ist nach dem oben Gesagten die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung eine bedeutend größere als in Gasen, in denen Kohlenoxyd überwiegt. Daher kommt es, daß ersteres mit „kurzer heißer Flamme" verbrennen. Je rascher sich aber die Verbrennung fortpflanzt, um so geringer ist der Raum, auf dem sie stattfindet, um so leichter sind die Sauerstoffmoleküle von den Gasmolekülen zu erreichen, um so geringer braucht wiederum der Luftüberschuß zu sein.

3. Bei der Beheizung mit Koksofengas ist die Führung der Gas- und Luftzüge meist so, daß sie in steilerem Winkel zusammentreffen als bei Generatorgas. Zudem treten Gas und Luft mit größerem Druck in den Herdraum ein. Auch diese beiden Umstände wirken im Sinne der unter

[1]) Bericht vor der British Association 1910; s. a. Journal für Gasbeleuchtung 1911 S. 14.

[2]) Nernst, Theoretische Chemie S. 712.

[3]) Ueber die Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff, Dissertation, Karlsruhe 1912.

2 Gesagten auf eine bessere Ausnutzung des Sauerstoffs hin.

Danach ist zu schließen, daß zur ersten Verbrennung beim Zusammentreffen von Gas und Luft ein sehr geringer Luftüberschuß zur Verbrennung genügt. Freilich ist es weder möglich noch erwünscht, alles Gas vor dem Kopf zu verbrennen, vielmehr wird eine sich über den ganzen Herd erstreckende Verbrennung angestrebt. Je weiter aber Gas und Luft von der Einströmungsöffnung sich entfernen, um so schwieriger gestaltet sich die Verbrennung, weil einmal Gas und Luft stark durch Verbrennungsgase verdünnt sind, zudem die Wahrscheinlichkeit einer Entmischung von Gas und Luft wächst. Je schlechter Gas und Luft geführt sind, desto schwieriger wird es dann, daß die Gasmoleküle noch Sauerstoff zur Verbrennung vorfinden, um so größer muß der Luftüberschuß sein. Daraus folgt, daß sich für den Luftüberschuß für eine bestimmte Gasart keine feste Zahl geben läßt, daß vielmehr der Luftüberschuß in erster Linie abhängt nächst der Gaszusammensetzung von der Länge des Herdes, der Geschwindigkeit und der Führung von Gas- und Luftstrom.

Darüber, wie ein verschiedener Luftüberschuß die Wärmewirtschaft des Ofens beeinflußt, wird in einem der nachfolgenden Abschnitte die Rede sein.

Wie bei den untersuchten Oefen die Verbrennung im Herdraum sich gestaltete, kann aus den Zahlentafeln 28 bis 39 entnommen werden. Zunächst ist auffällig, daß die Proben aus dem abziehenden Gaszug fast alle einen etwas höheren Kohlensäuregehalt aufweisen als die gleichzeitig aus dem abziehenden Luftzug entnommenen Proben. Dies ist ein Zeichen dafür, daß die Verbrennungsgase sich entmischten, der unverbrannte Wasserstoff nach oben ging und dort verbrannte, wodurch in dem unter dem Gewölbe abziehenden Gasgemisch der relative Gehalt der übrigen Bestandteile, also auch der Kohlensäure, herabgedrückt wurde. Damit stimmt die andere Erscheinung überein, daß bei zu geringem Luftüberschuß der Gehalt an unverbranntem Wasserstoff in den unter dem Gewölbe abziehenden Teile der Abgase ganz erheblich höher ist, als in dem unten abziehenden Teile. Sind Nachverbrennungen von Wasserstoff in den Kammern zu erwarten, so werden diese in der Luftkammer stärker auftreten als in der Gaskammer.

Interessant ist ferner, daß in allen Fällen der Gehalt an unverbranntem Sauerstoff in den unter dem Gewölbe abziehenden Gasen größer ist als in den Proben aus den abziehenden Gaszügen. Da nun gleichzeitig der Stickstoffgehalt in den Gaszügen höher ist als in den Luftzügen und die Stickstoffgehalte dem Verhältnis der ursprünglich vorhandenen Luftmengen entsprechen, so muß geschlossen werden, daß die größere Menge des Gases direkt über dem Herd verbrannte, während unterhalb des Gewölbes weniger Gas zur Verfügung stand. Die Führung des Gas- und Luftstromes und die Verteilung des Gases im Herdraum war also bei den untersuchten Oefen eine günstige.

Einfluß der Gasqualität und der Gaserhitzung auf die Ausnutzung der Wärme im Herdraum und in den Regeneratoren; Wärmeverluste durch die Essengase.

Je größer die Wärmemenge ist, die ein Brennstoff an den Herdraum abzugeben vermag, je höher ferner die Flammentemperatur ist, um so besser eignet er sich zu dem Martinofenbetrieb. Unter diesem Gesichtspunkte sind in Zahlentafel 40 verschiedene Gase miteinander verglichen. Spalte 2 zeigt Hochofengas, Spalte II Generatorgas, die auf 1300° vorgewärmt sind bei einer Erhitzung der Luft auf 1400°. Spalte III zeigt in kaltem Zustande eingeführtes Koksofengas, Spalte IV dasselbe Koksofengas, nachdem es auf 1300° erhitzt und dabei teilweise zersetzt worden ist. Bei den beiden letzten Gasen ist ebenfalls eine Vorwärmung der Luft auf 1400° gedacht. Für alle vier Fälle ist ferner angenommen, daß der Luftüberschuß 30 % betrage, die Gase im Herdraume vollkommen verbrennen und die Abgase mit einer Temperatur von 1600° den Herdraum verlassen. Der Wassergehalt ist bei allen Gasen als der gleiche angenommen und daher vernachlässigt. Die Voraussetzungen treffen zwar nicht in allen Punkten unbedingt zu, sind aber zum Zwecke des Vergleichs zulässig. Während in Zahlentafel 40 je 1 cbm jeder Gasart zum Vergleiche herangezogen ist, ist in Zahlentafel 41 von jeder Gasart eine Gasmenge zum Vergleiche angenommen, die jeweils 1000 WE enthält.

Besonderes Interesse beansprucht die Gegenüberstellung eines kalt eingeführten und desselben Koksofengases, nachdem es auf 1300° erhitzt ist. Trotzdem bei der Erhitzung der Heizwert des Gases zurückgegangen ist, zeigt das minderwertige zersetzte Gas dennoch sowohl eine höhere Flammentemperatur als auch eine bessere Wärmeausnutzung im Herdraum. Dies rührt in erster Linie daher, daß das erhitzte Gas gegenüber dem kalt eingeführten einen höheren Betrag an Eigenwärme (470 WE) mitführt. Aber selbst dann, wenn man diesen Wärmebetrag in Abzug bringt, erzielt man für das Gas von Spalte IV immer noch eine Flammentemperatur von 2514°, die aber noch höher ist als die des heizkräftigeren unzersetzten Gases. Für diese Erscheinung lassen sich zwei Ursachen feststellen. Einmal hat die Zersetzung des Gases dessen Zusammensetzung

Zahlentafel 40.

			I	II	III	IV
1	Zusammensetzung der Gase in Vol. %	H_2	2,7	10,3	48,9	61,4
		CH_4	—	2,3	20,5	4,2
		C_2H_4	—	0,6	0,8	0,6
		CO	29,0	27,8	5,8	13,6
		C[1])	—	—	—	4,3 kg
		CO_2	10,6	3,1	2,7	0,8
		N_2	57,7	55,9	21,3	19,4
2	Heizwert pro m³ des Gases in WE		950	1224	3356	2776
3	In Betracht gezogenes Volumen		1 m³	1 m³	1 m³	1 m³
4	Luftüberschußkoeffizient		1,3	1,3	1,3	1,3
5	Wirkliche Luftmenge für 1 m³ Gas in m³ . .		0,982	1,57	4,38	3,47
6	Eigenwärme der Luft bei 1400° . . . . WE		470	752	2098	1662
7	Eigenwärme des Gases bei 1300° . . . WE		476	451	—	470
8	Heizwert des Gases		950	1224	3356	2776
9	In den Herd gebrachte Wärmeenergie . . .		1896	2627	5454	4908
10	Volumen des Abgases aus 1 m Gas . . m³		1,82	2,45	5,18	4,10
11	Aus dem Herd abgeführte Wärme bei 1600°		1212	1616	3354	2682
12	Verbleibt Wärmemenge für den Herdraum .		684	1011	2100	2226
13	Das sind in % der eingeführten Wärmemenge		36,0 %	38,6 %	38,5 %	45,3 %
14	Ausnutzung auf dem Herde, wenn jede der Gasarten kalt eingeführt würde		14,7 %	26,6 %	38,5 %	39,5 %
15	Theoretische Flammentemperatur[2])		2206°	2266°	2467°	2780°
16	Kontraktion bei der Verbrennung in % . . .		8,2 %	4,7 %	3,7 %	8,3 %
17	Zusammensetzung der Abgase aus 1 m³ Gas	N_2	1,353 m³	1,806 m³	3,72 m³	2,932 m³
		O_2	0,048 „	0,076 „	0,221 „	0,173 „
		CO_2	0,396 „	0,419 „	0,318 „	0,283 „
		H_2O	0,027 „	0,161 „	0,918 „	0,712 „

Zahlentafel 41.

	Hochofengas	Koksofengas kalt	Koksofengas erhitzt
In Betracht gezogene Gasmenge	Gasmenge enthaltend 1000 WE		
Luftmenge zur Verbrennung bei 30 % Ueberschuß m³	1,034	1,31	1,24
Eigenwärme der Luft bei 1400° WE	495	628	594
Eigenwärme des Gases bei 1300° WE	501	—	169
Heizwert der Gasmenge in WE	1000	1000	1000
In den Herd gebrachte Wärmemenge WE	1996	1628	1763
Volumen des Abgases in m³	1,9	1,55	1,47
Aus dem Herdraum bei 1600° abgeführte Wärme WE	1276	1000	966
Verbleibt Wärmemenge auf dem Herde WE	720	628	797
Das sind in % der eingebrachten Wärmemenge	36,0 %	38,5 %	45,3 %

so verschoben, daß die Abgasmenge eine geringere geworden ist. Es beträgt nach Zahlentafel 41:

der Luftbedarf für 1000 WE { Gas vor der Zersetzung 1,31 m³ „ nach „ 1,24 „

die Abgasmenge für 1000 WE { Gas vor der Zersetzung 1,55 „ „ nach „ 1,47 „

Damit wird beim erhitzten Gase die aus der Flamme bzw. dem Herdraum abgeführte Wärmemenge geringer, wodurch die Flammentemperatur steigt bzw. die Ausnutzung im Herdraum günstiger wird.

Ferner ist in Betracht zu ziehen, daß die Zersetzung von Methan endotherm verläuft. Die zur weitgehenden Zersetzung des Methans notwendige beträchtliche Wärmemenge wird dem Regenerator entzogen, wird jedoch bei der Verbrennung unter Erhöhung der Flammentemperatur an den Herdraum wieder abgegeben. Die Methanzersetzung wirkt also in thermischer Hinsicht durchaus günstig. Auch die Betrachtung der bei der Verbrennung stattfindenden Kontraktion (Zeile 16) trägt zur Aufklärung der diskutierten Verhältnisse bei.

Die Werte von Zahlentafel 40 dürfen freilich nur im Zusammenhang mit den Werten von Zahlentafel 42 betrachtet werden. Nach Zahlentafel 40 und 41 ist zwar der Wärmebetrag, der dem Herdraum zur Verfügung gestellt wird, bei erhitztem Koksofengas ein sehr großer, wie Zahlentafel 42, Spalte 1, jedoch zeigt, ist er so groß, daß die übrigbleibende Wärme nicht ausreicht, um die angenommenen Verhältnisse — Erhitzung des Gases auf 1300° und der Luft auf 1400° — aufrechtzuerhalten. Selbst wenn man mit der Essengastemperatur auf 400° heruntergeht (vgl. Spalte 2), läßt sich das angenommene

[1]) Durch die Zersetzung ausgeschieden: pro m³ Gas 0,043 kg C (nach den Ergebnissen der Laboratoriumsversuche geschätzt).

[2]) Bedingungen von Spalte 6 und 7.

Zahlentafel 42.

	Art des Gases	1 Koksofengas erhitzt auf 1300 °	2 Koksofengas erhitzt auf 1300 °	3 Koksofengas kalt eingeführt	4 Koksofengas erhitzt auf 800 ° [1])	5 Hochofengas erhitzt auf 1300 °
Temperaturen	Gas beim Eintritt in den Herdraum	1300 °	1300 °	Kalt	800 °	1300 °
	Luft beim Eintritt in den Herdraum	1400 °	1400 °	1400 °	1400 °	1400 °
	Abgase beim Verlassen des Herdraumes	1600 °	1600 °	1600 °	1600 °	1600 °
	Abgase beim Verlassen der Umsteuerungsorgane . .	500 °	400 °	500 °	500 °	500 °
1	Volumen der Abgase von 1 m³ Gas bei 0°, 760 mm . . .	4,10 m³	4,10 m³	5,18 m³	5,18 m³	1,82 m³
2	Wärmeinhalt der Abgase beim Verlassen des Herdes . . .	2682 WE	2682 WE	3354 WE	3354 WE	1212 WE
3	Wärmeinhalt der Abgase beim Verlassen der Umsteuerungsorgane	716 „	563 „	896 „	896 „	320 „
4	Wärmemenge, die zur Erhitzung von Gas und Luft zur Verfügung steht (2—3) . . .	1966 „	2119 „	2458 „	2458 „	892 „
5	Wärmeinhalt der erhitzten Luft	1662 „	1662 „	2098 „	2098 „	470 „
6	Wärmeinhalt des erhitzten Gases	470 „	470 „	—	265 „	476 „
7	An Wärmeüberschuß (4 — [5 + 6])	—166 „	— 13 „	360 „	159 „	— 54 „
8	Wärmeüberschuß in % der zugeführten Wärme	—	—	6,6 %	2,8 %	—
9	Verlust durch die Essengase in % der zugeführten Wärme .	14,6 %	11,5 %	16,4 %	15,6 %	16,8 %

Wärmegleichgewicht nicht aufrechterhalten, da immer ein Wärmeüberschuß zum Ausgleich der Strahlungsverluste der Regeneratoren übrigbleiben muß. Noch etwas ungünstiger wird das Wärmebild, wenn man berücksichtigt, daß zur Zersetzung des Methans eine bestimmte Wärmemenge eingesetzt werden muß, die bei der Aufstellung von Zahlentafel 42 nicht berücksichtigt wurde. Will man also mit erhitztem Koksofengas das angenommene Wärmegleichgewicht aufrechterhalten, so muß man entweder die Gase im Regenerator bis auf Lufttemperatur ausnutzen und mit künstlichem Zug arbeiten, oder was das Bequemere ist, man muß daß Wärmedefizit durch eine Mehrverbrennung von Gas decken.

Führt man Koksofengas kalt ein, so ergibt sich bei einer Wärmeabgabe von 38,5 % an den Herd und 16,4 % Essengasverlust noch ein Ueberschuß von 6,6 %, der ausreichend ist, um die Strahlungsverluste der Kammern zu decken. Die angenommenen Wärmeverhältnisse können also im Dauerbetriebe aufrechterhalten werden.

Wenn man mit vorgewärmtem Koksofengas arbeiten will, ohne die Verluste durch die Zersetzungen in Kauf nehmen zu müssen, so könnte man dasselbe auf 800 ° erhitzen (Zahlentafel 42, Spalte 4). Man erhöht dadurch die Flammentemperatur allerdings nur um ein geringes, der Wärmebetrag, der dem Herdraum überlassen wird, ist gegenüber kalt zugeführtem Koksofengas nur unmerklich höher, so daß diese Beheizungsart gegenüber der mit kaltem Koksofengas keine wesentlichen Vorteile bietet.

Aus Rubrik 5 geht hervor, daß sich beim Arbeiten mit reinem Hochofengas das angenommene Wärmegleichgewicht nicht aufrechterhalten läßt. Eine Erhitzung von Gas auf 1300 ° und der Luft auf 1400 ° ist im Dauerbetriebe ausgeschlossen, so daß auch die Flammentemperatur gegenüber der mittels dieser Werte ermittelten wesentlich sinkt; eine Abgastemperatur von 1600 ° ist dadurch ebenfalls ausgeschlossen. Durch die Erniedrigung der Temperatur wird aber die Wärmeübertragung im Herdraum eine sehr ungünstige, d. h. die Chargendauer wird derart verlängert, daß die Strahlungsverluste ganz bedeutende werden. Daraus geht hervor, daß mit reinem Hochofengas im Martinofen nicht geschmolzen werden kann.

Zahlentafel 43 gibt dann noch eine Uebersicht, wie die wärmetechnischen Verhältnisse beim Ofen liegen, wenn man verschiedenen Luftüberschuß anwendet. Die Zahlentafel ist ohne weitere Erklärung verständlich.

Die Gestaltung der Wärmewirtschaft bei Verwendung von Mischungen von Koksofengas und Hochofengas, die durchweg erhitzt werden, läßt sich durch sinngemäße Uebertragung der in Zahlentafel 40, 41 und 42 gegebenen Grundlagen ohne weiteres erkennen.

[1]) Es ist angenommen, daß bis 800 ° das Gas unzersetzt bleibt.

Zahlentafel 43.

		Koksofengas kalt eingeführt			Koksofengas erhitzt auf 1300°		
		I	II	III	IV	V	VI
1	Angewandter Luftüberschuß	15%	30%	40%	15%	30%	40%
2	Wirkl. Luftmenge für 1 m³ Gas in m³	3,88	4,38	4,72	3,07	3,47	3,74
3	Abgasmenge aus 1 m³ Gas in m³ . .	4,60	5,18	5,45	3,75	4,09	4,37
4	Heizwert von 1 m³ Gas in WE . . .	3356	3356	3356	2776	2776	2776
5	Eigenwärme des Gases bei 0° bzw. 1300°	—	—	—	470	470	470
6	Eigenwärme der Luft bei 1400° . . .	1858	2098	2261	1470	1662	1792
7	In den Herdraum eingeführte Wärmeenergie in WE	5214	5454	5617	4716	4908	5038
8	Durch die Abgase bei 1600° aus dem Herde abgeführte Wärme	3114	3354	3512	2490	2682	2817
9	Verbleibt Wärmemenge auf dem Herdraum (7—8)	2100	2100	2105	2226	2226	2221
10	Das sind in % der eingeführten Wärmemenge	40,3	38,5	37,4	47,2	45,3	44,2
11	Wärmeinhalt der Essengase beim Verlassen der Umsteuerungsorgane . .	634	696	741	515	559	594
12	Wärmemenge, die zur Erhitzung von Gas und Luft übrig ist (8—11) . .	2480	2658	2771	1975	2123	2223
13	Also Wärmeüberschuß (12 — [5+6]) .	622	560	510	+ 35	— 9	— 37
14	Wärmeüberschuß in % der in den Herdraum eingebrachten Wärmemenge .	11,8	10,3	9,1	0,8	—	—
15	Wärmeverlust durch die Essengase in %	12,2	12,8	13,2	10,8	11,4	11,7
16	Zusammensetzung der Essengase aus 1 m³ Gas: N_2	3,273 m³	3,671 m³	3,943 m³	2,670 m³	2,934 m³	3,154 m³
	O_2	0,106 „	0,212 „	0,284 „	0,284 „	0,168 „	0,225 „
	CO_2	0,318 „	0,318 „	0,318 „	0,283 „	0,283 „	0,283 „
	H_2O	0,918 „	0,918 „	0,918 „	0,712 „	0,712 „	0,712 „

Die Uebertragung der Wärme an das Stahlbad.

Die Intensität der Wärmeübertragung ist in erster Linie abhängig von der Höhe der Temperaturdifferenz zwischen der Flamme und der Charge. Diese Differenz ist bei Beginn einer Charge am größten und verringert sich während des Chargenverlaufes dauernd. Ebenso ist sie nicht an allen Punkten des Herdes gleichmäßig, sondern sie ist auf der abziehenden Seite geringer als auf der Einströmungsseite, da die Verbrennungsgase beim Hinstreichen über den Herd dauernd Wärme abgeben und in der Temperatur sinken. Es darf auch nicht übersehen werden, daß die Flammentemperatur sich bei gleichbleibender Gaszusammensetzung während des Verlaufes der Charge ändert. Sie ist am höchsten vor dem Abstechen. Wird dann wieder eingesetzt, so erfährt der Herdraum eine bedeutende Abkühlung; im Momente der Verbrennung geben die Verbrennungsprodukte an ihre Umgebung viel Wärme ab, wodurch die Flammentemperatur herabgedrückt wird. Je höher dann die Temperatur im Herdraum steigt, um so weniger Wärme gibt die Flamme im Momente der Verbrennung an ihre Umgebung ab, um so höher wird ihre Temperatur. Diese paßt sich also gewissermaßen der Wärmeaufnahmefähigkeit des Herdes an. Allgemein ist die Flammentemperatur um so höher, je höher einmal Gas und Luft vorgewärmt sind, je geringer die Menge der Verbrennungsgase für die Volumeneinheit des Gases ist, auf welche die im Momente der Verbrennung freiwerdende Wärmeenergie übertragen wird, je höher endlich die Temperatur des Raumes ist, in welchem die Verbrennung stattfindet. Keineswegs jedoch steigt die Flammentemperatur immer mit steigendem Heizwert des Gases; vielmehr ist sie eine Funktion der Zusammensetzung der Verbrennungsprodukte. In Zahlentafel 40, Zeile 15, sind die theoretischen Verbrennungstemperaturen der hier in Betracht kommenden Gase zusammengestellt. Die Flammentemperatur von Hochofengas ist zu hoch errechnet, da eine praktisch unmögliche Vorwärmung von Gas und Luft angenommen wurde. Erhitzt man die Luft auf 1000° und das Gas auf 800°, so ergibt sich eine theoretische Verbrennungstemperatur von 1890°. Sehr auffällig ist der Unterschied in der theoretischen Verbrennungstemperatur bei Generatorgas, kalt eingeführtem und erhitztem Koksofengas. Muß schon bei kalt eingeführtem Koksofengas die Wärmeübertragung gegenüber Generatorgas eine bedeutend bessere sein, so ist dies bei erhitztem Koksofengas noch viel mehr der Fall. Es muß danach mit erhitztem Koksofengas eine noch bedeutendere Verkürzung der Chargendauer (und damit Verminderung der Strahlungsverluste und Erhöhung der Produktion) zu erzielen sein als mit kalt eingeführtem, sofern

hierfür die Höhe der Flammentemperatur allein als Maßstab angeführt werden kann.

Ferner ist die Wärmeübertragung abhängig von der Beschaffenheit der Flamme; je mehr strahlende Wärme diese aussendet, um so heizkräftiger ist sie. Vielfach ist die Ansicht verbreitet, daß der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe eine Aufspaltung im Kohlenstoff und Wasserstoff vorangehe, und daß dadurch eine mit glühendem Kohlenstoff durchsetzte Flamme entstehe, die in besonderem Maße wärmestrahlend sei; diese Auffassung ist nach den erwähnten Arbeiten Bones eine irrige, da bei genügender Luftzufuhr die Kohlenwasserstoffe unmittelbar vollständig verbrennen. Nur diejenigen Kohlenwasserstoffmoleküle werden bei der hohen Temperatur einer Spaltung unterliegen, die nicht gleich genügend Sauerstoff zur Verbrennung vorfinden. Da im allgemeinen mit ausreichendem Luftüberschuß gearbeitet wird, bei richtiger Führung der Züge auch eine gute Mischung von Gas und Luft erreicht wird, und endlich die Affinität der Kohlenwasserstoffe zu Sauerstoff eine äußerst große ist, werden die Kohlenwasserstoffe großenteils direkt verbrennen, und nur ein mit wechselndem Luftüberschuß sich ändernder Anteil wird der Zersetzung unterliegen und freien Kohlenstoff in die Flamme einführen, der dann allerdings die Wärmeübertragung sehr begünstigt. Erhitztes Koksofengas bringt ja an sich eine gewisse Menge von freiem Dissoziationskohlenstoff mit in den Herdraum.

Von großer Wichtigkeit ist es ferner, daß die Wärme möglichst gleichmäßig über die ganze Fläche des Herdes übertragen werde. Nun verbrennt aber gerade das wasserstoffreiche Koksofengas mit kurzer Flamme, so daß die Gefahr einer ungleichmäßigen Wärmeübertragung vorzuliegen scheint. Es ist jedoch zu bedenken, daß die Verbrennungstemperatur eine sehr hohe ist. Infolgedessen ist die für die Wärmeabgabe maßgebende Temperaturdifferenz eine so hohe, daß selbst bei intensiverer Wärmeabgabe und dadurch Erniedrigung der Temperatur der Verbrennungsgase doch noch auf der zweiten Ofenhälfte die Temperaturdifferenz ausreicht, um eine Wärmeübertragung, d. h. Erhitzung der Charge zu sichern. Zudem wird sofort bei der einsetzenden Verbrennung das Gas-Luft-Gemisch durch Verbrennungserzeugnisse verdünnt, die Verbrennung erschwert und dadurch in die Länge gezogen. Uebrigens ist im Interesse der Bildung einer längeren Flamme zu wünschen, das Luft- und Gasstrom in einem nicht zu stumpfen Winkel aufeinander treffen. Ebenso ist der Luftüberschuß auf das notwendigste Maß einzuschränken; denn je geringer der Luftüberschuß ist, desto langsamer verläuft die Verbrennung, desto länger wird die Flamme. Auch der verschiedene Grad der Affinität der Gasbestandteile zu Sauerstoff verhindert die Bildung einer allzu raschen Verbrennung auf der Einströmungsseite des Ofens.

Mengenregelung und Güteregelung.

Die Regelung der Temperatur im Martinofen geschieht bei reinem Generatorgasbetriebe dadurch, daß die in den Ofen gebrachte Gasmenge vergrößert bzw. verringert wird. Diese Art der Regelung ist eine indirekte. Soll beispielsweise die Temperatur im Herdraume erhöht werden, so gibt man mehr Gas und muß, will man gute Verbrennung behalten, auch die Luftmenge entsprechend vermehren. Da nun sowohl an der Gasqualität als auch an dem Gas-Luft-Verhältnis nichts geändert ist, bleibt die Verbrennungstemperatur zunächst genau dieselbe wie vorher. Eine wesentliche Erhöhung der Temperatur im Herdraume wird nur dadurch erreicht, daß die Verbrennungsgase zufolge ihrer größeren Menge nicht mehr in dem Maße wie vorher im Herdraum ausgenutzt werden, also mit höherer Temperatur in die Kammern abziehen; die letzteren werden dadurch auf höhere Temperatur gebracht. Wird dann umgestellt, so kommen Gas und Luft mit höherer Temperatur in den Herdraum, und erst jetzt wird die Flammentemperatur eine höhere. Die Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur kann also, wenn man nicht seine Zuflucht zu Kunstgriffen nehmen will, die jedoch meist den Ofengang ungünstig beeinflussen, nur allmählich erfolgen. Auch ist das Dämpfen bzw. Forcieren der Generatoren unwirtschaftlich und erfordert ebenfalls jeweils einige Zeit.

Bei der Verwendung von Koksofengas in Mischungen mit Hochofengas bzw. einer anderen Gasart ergibt sich nun der große Vorteil, an Stelle der Mengenregelung die Güteregelung treten zu lassen.

Da die Verbrennungstemperatur des Koksofengases bedeutend höher liegt als die des Hochofengases, hat man es in der Hand, durch Veränderungen des Mischungsverhältnisses die Flammentemperatur beliebig zu verändern und sie der Temperatur der Charge entsprechend einzustellen. Nach dem Einsetzen der Charge ist der Herdraum sehr abgekühlt, und man wird selbst bei einem Gase, das eine hohe theoretische Verbrennungstemperatur hat, doch nur eine relativ kühle Flamme bekommen. Um also eine gute Wärmeübertragung zu haben, d. h. rasch einzuschmelzen, wird man zur Erzielung einer möglichst hohen Flammentemperatur einen großen Anteil an Koksofengas bzw. reines Koksofengas zuführen. Sobald dann die Charge eingeschmolzen und der Herdraum wärmer geworden ist, kann man mit der Gasqualität heruntergehen, da infolge des wärmeren Herdraumes nunmehr die Flammentemperatur der theoretischen näherkommt als im Anfang. In dem Maße, wie dann die Schmelztemperatur des Bades steigt, vermehrt man wieder

Zahlentafel 44.

Vol. %	Koksofengase			Mischgase				Hochofengas	Generatorgas
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
H_2	39,6	45,2	50,0	46,0	34,0	31,0	15,6	2,8	10,3
CH_4	33,0	24,0	20,0	16,0	13,8	10,0	6,6	—	2,3
C_2H_4	2,4	2,0	1,6	0,8	0,8	0,5	0,3	—	0,4
C_6H_6	1,2	1,0	0,8	0,4	0,4	0,3	0,2	—	0,2
CO	4,0	5,6	6,2	12,0	15,4	18,0	24,6	29,0	27,8
CO_2	3,0	2,8	2,4	3,2	2,3	5,0	7,5	10,6	3,1
N_2	16,8	19,4	19,0	21,6	33,3	35,2	45,2	57,6	55,9
m^3 Luftbedarf pro m^3 Heizgas	4,96	4,14	3,76	3,13	2,75	2,31	1,70	0,76	1,24
m^3 Abgase pro m^3 Heizgas	5,75	4,90	4,48	3,84	3,49	3,07	2,50	1,60	2,05
m^3 Luftbedarf pro Heizgasmenge, enthaltend 1000 WE	1,06	1,03	1,02	0,99	0,99	0,97	0,93	0,80	0,86
m^3 Abgase pro Heizgasmenge, enthalt. 1000 WE	1,22	1,23	1,22	1,21	1,29	1,29	1,37	1,68	1,44

den Anteil des Koksofengases und erhöht die Flammentemperatur. Man kann das Gasgemisch so regeln, daß während des ganzen Verlaufes der Charge die Temperaturdifferenz zwischen ihr und der Flamme die gleiche bleibt, also dauernd eine gute Wärmeübertragung stattfindet. Der Vorteil ist dabei der, daß diese Art der Regelung eine direkte ist, d. h., daß die Veränderung des Gasgemisches unmittelbar die Temperatur der Flamme verändert. Von Wichtigkeit ist es auch, daß bei der Güteregelung die Gesamtmenge der die Ofenquerschnitte durchziehenden Gase nur wenig verändert wird. Will man die Flammentemperatur erhöhen, so gibt man mehr Koksofengas und vermindert die Hochofengasmenge, und zwar ist die letztere Verminderung bedeutend größer als die erstere Vermehrung. Dieser Ausfall in der Gasmenge wird aber einigermaßen wieder ausgeglichen dadurch, daß nunmehr die zugeführte Luftmenge vergrößert werden muß, so daß sich die Gesamtmenge der das Ofensystem durchströmenden Gase nur wenig verändert. Mit Rücksicht auf eine gleichbleibende gute Führung des Gasstromes im Herdraum ist das immerhin von Bedeutung.

Zahlentafel 44 gibt Auskunft über den Luftbedarf und die Abgasmenge bei verschiedenen Gasmischungen, und zwar bezogen jeweils auf 1 cbm des Gases bzw. auf diejenige Gasmenge, die 1000 WE enthält.

Die Abgase.

Beim Arbeiten mit genügendem Luftüberschuß waren die Essengasanalysen fast durchweg frei von brennbaren Bestandteilen. Unvollkommene Verbrennung im Herdraum kann zweierlei Ursachen haben. Entweder ist der Luftüberschuß groß genug, jedoch die Gesamtmenge von Gas und Luft so groß, daß die Aufenthaltszeit im Herdraum nicht ausreicht, um alles Gas vollkommen zu verbrennen. Es findet dann die Vollendung der Verbrennung in den abziehenden Kammern statt, und die Essengasanalyse ist meist frei von brennbaren Bestandteilen. Oder aber der Luftüberschuß ist zu gering; in diesem Falle findet eine Nachverbrennung nur in geringem Maße statt, da in die abziehenden Kammern nicht viel Luft eingesaugt wird, und dann, wenn größere Luftmengen zum Abgas hinzutreten können, etwa in den Umsteuerungsorganen, Kaminventil usw., die Temperatur der Abgase bereits unter die Entzündungstemperatur der noch brennbaren Bestandteile gesunken ist. In diesem Falle kommt als Verlust zu der Eigenwärme der Abgase noch der Brennwert der unverbrannt gebliebenen Gasbestandteile. Abgasanalysen von reinem Koksofengas sind in Zahlentafel 45, von Mischgas in Zahlentafel 46 zusammengestellt.

Zahlentafel 45.
Essengas-Analysen von reinem Koksgas.

CO_2	O_2	CO	H_2
5,6	10,8	0,6	2,2
5,4	8,6	2,8	5,6
2,6	12,0	0,8	1,4
5,0	11,8	0,4	1,0
4,6	12,0	0,8	2,2
4,0	12,8	0,2	0,5
5,6	10,4	0,2	1,0
5,8	11,4	0,3	2,3
5,6	9,8	0,4	3,0
5,0	11,2	0,2	2,6
5,0	12,1	0,8	4,2
6,2	8,8	0,1	0,9
5,7	9,5	0,7	2,7
3,4	6,7	0,3	3,0

Zahlentafel 46.

CO_2	O_2	CO
10,4	8,0	0,8
8,8	9,6	0,4
6,0	4,8	3,2
7,6	10,8	0,2
4,6	10,0	0,4
5,6	11,4	0,0
5,2	4,8	7,4
7,6	10,8	0,0
7,8	11,2	0,0
9,6	8,2	0,8
8,8	10,2	0,0
5,8	11,4	0,1
4,0	3,8	8,0
6,8	10,0	0,0
5,0	11,2	0,0

Die Temperaturverhältnisse

in den Oefen wurden durch häufige Messungen untersucht. Zahlentafel 47 und Schaubild 20 geben den typischen Temperaturverlauf während der Dauer einer Charge wieder. Da das Gas kalt zugeführt wird, hat die Gaskammer mehr Wärme an das Gas zu übertragen, als dies bei Generatorgas der Fall ist. Die Ausnutzung der Wärme ist dementsprechend eine günstigere, anderseits müssen die Gaskammern

Zahlentafel 47.

Zeit	Meßstellen VIII	IX	II	VI
10^{53}	100	1200	442	1200
54	98	1195	448	1200
55	90	1190	448	1196
56	85	1185	447	1194
57	80	1182	447	1192
58	80	1180	450	1190
59	80	1175	450	1190
11^{00}	75	1170	440	1185
2	72	1165	420	1178
4	70	1155	420	1172
6	65	1150	420	1170
8	60	1145	418	1168
10	60	1140	414	1164
12	60	1135	408	1160
14	60	1130	404	1158
16	60	1125	400	1152
18	59	1120	396	1149
20	58	1115	390	1146
22	58	1110	380	1140
24	56	1105	378	1138
26	56	1100	375	1138
28	53	1095	370	1135
11^{30}	50	1090	350	1130
32	50	1090	350	1130
34	50	1085	360	1128
36	50	1080	358	1125
38	100	1200	500	1240
40	240	1270	550	1255
42	270	1315	565	1275
44	360	1285	575	1280
46	370	1300	580	1281
48	380	1300	585	1285
50	385	1310	590	1290
52	390	1320	595	1295
54	400	1325	600	1300
56	405	1328	605	1305
58	410	1328	610	1307
12^{00}	415	1332	612	1312
2	418	1342	615	1322
4	420	1338	620	1318
6	423	1340	620	1322
8	430	1344	625	1325
10	435	1300	595	1310
12	280	1245	490	1230
14	192	1218	460	1220
16	146	1202	458	1205
18	110	1185	430	1190
20	110	1180	425	1190
22	105	1175	422	1180
24	100	1172	420	1178
26	98	1170	414	1172
28	90	1160	410	1170
12^{30}	90	1155	407	1166
32	88	1150	407	1165
34	83	1144	420	1162
36	82	1138	418	1160
38	80	1130	418	1162
40	80	1115	420	1160

Zeit	Meßstellen VIII	IX	II	VI
12^{42}	80	1110	420	1160
44	75	1115	420	1158
46	130	1240	530	1270
48	220	1290	580	1320
12^{50}	340	1350	595	1350
52	380	1380	600	1380
54	392	1410	608	1398
56	402	1425	612	1413
58	410	1435	618	1420
1^{00}	416	1450	622	1443
2	422	1461	627	1451
4	430	1470	630	1462
6	432	1475	635	1470
8	438	1482	640	1472
10	440	1485	640	1478
12	448	1492	643	1466
14	450	1500	648	1470
16	455	1502	650	1470
18	350	1380	520	1360
20	240	1350	500	1330
22	180	1320	488	1290
24	140	1300	480	1265
26	130	1280	480	1250
28	120	1260	470	1240
1^{30}	110	1250	470	1230
32	100	1240	470	1225
34	100	1230	460	1220
36	100	1220	460	1210
38	90	1210	458	1200
40	90	1200	455	1200
42	170	1270	510	1195
44	260	1380	600	1360
46	370	1425	610	1400
48	390	1440	620	1415
50	410	1460	625	1435
52	420	1470	630	1433
54	430	1475	635	1440
56	310	1350	510	1300
58	220	1310	480	1260
2^{00}	170	1290	475	1240
2	140	1270	470	1230
4	180	1340	530	1320
6	325	1420	620	1350
8	405	1450	630	1370
10	420	1460	640	1400
12	435	1470	645	1405
14	440	1475	650	1430
16	450	1480	652	1432
18	452	1480	655	1440
20	460	1490	660	1450
22	340	1380	530	1450
24	230	1350	500	1310
26	180	1330	490	1290
28	150	1305	480	1270
2^{30}	120	1290	480	1260

Zeit	Meßstellen VIII	IX	II	VI
2^{32}	110	1270	470	1238
34	100	1265	465	1232
36	100	1250	460	1230
38	90	1240	460	1220
40	85	1230	455	1215
42	85	1225	452	1210
44	85	1220	450	1200
46	80	1210	450	1200
48	80	1218	445	1195
50	120	1300	590	1330
52	285	1380	610	1370
54	370	1420	615	1410
56	400	1450	625	1415
58	410	1440	630	1410
3^{00}	420	1455	635	1425
2	360	1350	550	1340
4	220	1305	500	1290
6	160	1280	495	1272
8	130	1265	500	1260
10	120	1250	510	1250
12	100	1240	505	1248
14	95	1230	500	1240
16	220	1320	600	1305
18	330	1355	620	1325
30	380	1390	625	1345
22	410	1400	635	1365
24	420	1402	632	1380
26	425	1435	645	1412
28	435	1450	649	1432
3^{30}	440	1395	560	1330
32	290	1330	490	1290
34	200	1305	480	1255
36	160	1282	470	1240
38	140	1260	465	1220
40	130	1240	470	1216
42	120	1238	480	1270
44	220	1385	620	1360
46	360	1435	624	1395
48	400	1445	645	1420
50	428	1455	660	1452
52	440	1480	660	1455
54	440	1480	660	1455
56	450	1480	650	1420
58	330	1375	520	1330
4^{00}	230	1340	455	1280
2	170	1315	460	1252
4	140	1295	450	1240
6	120	1285	445	1230
8	110	1270	440	1210
10	110	1260	440	1102
12	170	1390	570	1350
14	320	1400	620	1370
16	390	1422	625	1395
18	420	1430	630	1415
20	430	1422	635	1430
22	435	1440	640	1450
24	440	1445	645	1460

ein um etwa 10 % größeres Volumen gegenüber Generatorgas haben, um eine Erhitzung bis auf 1200° zu erreichen. Die Essengastemperaturen sind entsprechend niedriger, sie kommen in der Regel nicht über 400° hinaus, und steigen nur dann, wenn die dem Ofen zugeführte Gasmenge so groß ist, daß nicht alles Gas im Herdraum verbrennen kann, also eine Nachverbrennung in den abziehenden Kammern stattfindet. Die Temperatur der erhitzten Luft lag durchschnittlich 100° höher als die des erhitzten Gases. Die Schwankungen der Luft und Gastemperatur während einer Umsteuerungsperiode waren reichlich hoch. Im übrigen ist

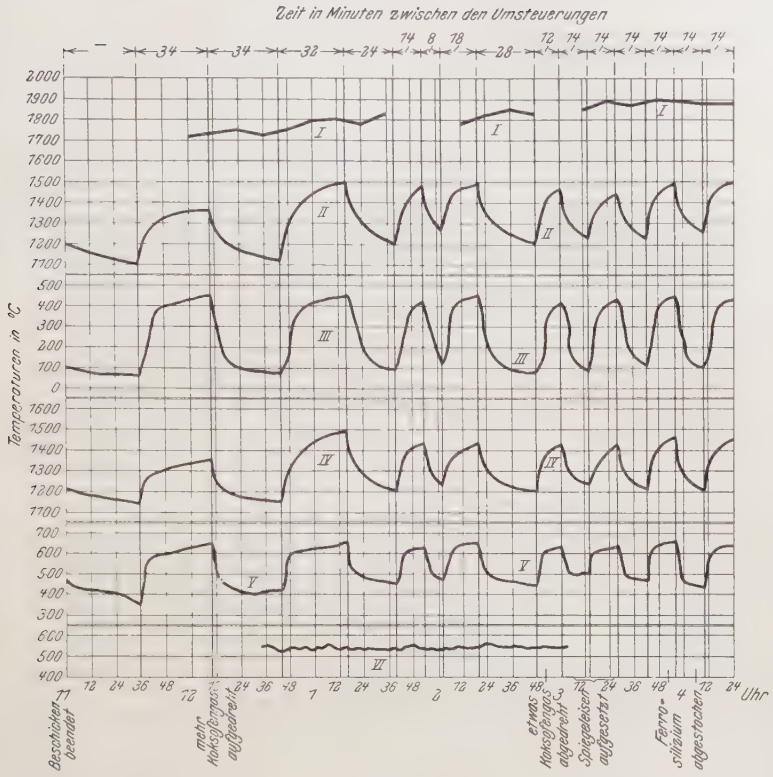

Schaubild 20.

I = Temperaturen im Herdraum.
II = „ an der obersten Steinlage der rechten Luftkammer.
III = „ direkt unterhalb des Gitterwerks der rechten Luftkammer.
IV = „ an der obersten Steinlage der rechten Gaskammer.
V = „ direkt unterhalb des Gitterwerks der rechten Gaskammer.
VI = „ am Fuße der Esse.

alles Nähere aus dem Schaubild und der Zahlentafel zu ersehen.

Die Haltbarkeit der Oefen.

Ofen 3: Letzte Ofenreise 635 Chargen mit insgesamt 4982 t Einsatz. Bei Charge Nr. 422 wurde ein neues Gewölbe gegeben, sonst war bis zum Schluß der Ofenreise keine Reparatur nötig. Nach 635 Chargen wurden Vor- und Rückwand des Oberofens erneuert, die Köpfe vorgezogen und das Gewölbe erneuert. Die Kammern konnten vollkommen unverändert mit der alten Packung wieder benutzt werden, trotzdem sie bereits vorher 400 Chargen in Betrieb gewesen waren.

Ofen 1: Letzte Ofenreise 427 Chargen mit 3896 t Einsatz. Nach 280 Chargen erste Reparatur: Neues Gewölbe, Vor- und Rückwand ausgebessert, Stillstand hierzu 24 Stunden. Nach 427 Chargen wurde der Ofen außer Betrieb gesetzt, an Reparaturen war jedoch nur das Vorziehen der Köpfe nötig. Vor- und Rückwand sowie Gewölbe blieben unverändert, ebenso die Kammern; nach Inbetriebnahme machte der Ofen in diesem Zustande weitere 248 Chargen, bis ein neuer Oberofen gegeben werden mußte.

Zusammenfassung.

Es wurde untersucht, wie weit Hochofengas und Koksofengas so, wie sie von den Erzeugungsstellen kommen, zur Martinofenbeheizung geeignet sind. Die Eigenschaften der Gase wurden zu diesem Zwecke beleuchtet und der Umfang der Schwankungen in der Gasqualität und Regelmäßigkeit der Anlieferung festgestellt.

Reines Koksofengas und dessen Mischung mit Hochofengas wurden in ausführlichen Betriebsversuchen auf ihr Verhalten bei der Erhitzung in den Regeneratoren untersucht. Der Grad der Zersetzung und die Höhe der Zersetzungstemperatur wurden ermittelt und die Momente erörtert, welche die Zersetzung bzw. deren Temperatur beeinflussen.

Die Ursachen der Zersetzung und der damit verbundenen Heizwertverminderung wurden ermittelt, die Stoff- und Wärmebilanz der Zersetzung diskutiert und der Verlust, den die Gaszersetzung in wärmetechnischer Beziehung mit sich bringt, ermittelt.

Es wurde der Luftüberschuß bestimmt, mit welchem reines Koksofengas und Mischgase verbrannten. Die Bedingungen, unter denen die Gase im Martinofen verbrennen, wurden erörtert und daraus Schlüsse gezogen betreffs der Höhe des Luftüberschusses und der Führung von Gas- und Luftstrom.

Die Wärmewirtschaft bzw. Verteilung der Wärme im Ofen wurde unter Berücksichtigung der Flammentemperatur für verschiedene kalt oder vorgewärmt eingeführte Gasarten untersucht und verglichen.

Es wurden die Verhältnisse, unter denen die Uebertragung der Wärme an das Stahlbad insbesondere bei Koksofengas stattfindet, diskutiert.

Die Möglichkeiten einer Regulierung der Ofentemperatur wurden für verschiedene Gasarten besprochen und verglichen.

Die Temperaturverhältnisse eines mit einer Mischung von Koksofengas und Hochofengas beheizten, nach der Güteregelung arbeitenden Ofens wurden untersucht.

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich Herrn Professor Simmersbach, der mich auch

in weitestgehender Weise durch Ueberlassung der Untersuchungsapparate aus dem Breslauer Institut unterstützt hat. Durch die Güte des Herrn Direktors Wirtz in Mülheim-Ruhr war es mir möglich, die Versuche, welche die Grundlage zu dieser Arbeit bilden, auf der Friedrich-Wilhelms-Hütte auszuführen, wobei ich mich des bereitwilligsten Entgegenkommens der Herren Stahlwerkschef Maul und Kokereichef Dr. Biermann erfreute. Es sei mir gestattet, den genannten Herren auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

Literatur.

Stahl und Eisen.
Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung.
Zeitschrift für physikalische Chemie.
Berichte der Chemischen Gesellschaft.
Hütte, Taschenbuch für Eisenhüttenleute.
Dichmann, Der basische Herdofenprozeß.
Mayer, Die Wärmetechnik des Siemens-Martin-Ofens.
Beckert, Feuerungskunde.
Nernst, Theoretische Chemie.
Landolt-Börnstein, Physikalische und chemische Tabellen.
Haber, Die Thermodynamik technischer Gasreaktionen.

Lebenslauf.

Ich bin am 8. Oktober 1887 in Buckau bei Magdeburg geboren, besuchte die Elementarschulen in Hönningen am Rhein und in Rannersdorf bei Wien, die Realschule in Biebrich und das Realgymnasium in Wiesbaden, wo ich das Abiturium bestand. Darauf praktizierte ich ein und ein halbes Jahr auf verschiedenen Werken des westlichen Industriebezirkes und studierte fünf Semester in Clausthal, ein Semester in Charlottenburg und drei Semester in Breslau, woselbst ich Frühjahr 1913 mein Diplomexamen bestand.

Gedruckt bei A. Bagel in Düsseldorf.